

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS**

**MODELAGEM CINÉTICA DA PRODUÇÃO DE  
PROPENO A PARTIR DE ACETONA EM UMA ÚNICA  
ETAPA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**HEVELINE ENZWEILER**

**SANTA MARIA, RS, BRASIL  
2014**

# **MODELAGEM CINÉTICA DA PRODUÇÃO DE PROPENO A PARTIR DE ACETONA EM UMA ÚNICA ETAPA**

**Heveline Enzweiler**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos.**

**Orientadores:**  
**Prof. Marcio Schwaab**  
**Prof<sup>a</sup>. Elisa Barbosa Coutinho**

**Santa Maria, RS, Brasil**  
**2014**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Enzweiler, Heveline  
Modelagem cinética da produção de propeno a partir de acetona em uma única etapa / Heveline Enzweiler.-2014.  
149 p.; 30cm

Orientador: Marcio Schwaab  
Coorientadora: Elisa Barbosa Coutinho  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, RS, 2014

1. Modelagem Cinética 2. Catálise Heterogênea 3. Hidrogenação de acetona 4. Desidratação de isopropanol 5. Produção de propeno I. Schwaab, Marcio II. Coutinho, Elisa Barbosa III. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

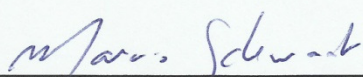
**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado**

**MODELAGEM CINÉTICA DA PRODUÇÃO DE PROPENO A PARTIR  
DE ACETONA EM UMA ÚNICA ETAPA**

elaborada por  
**Heveline Enzweiler**

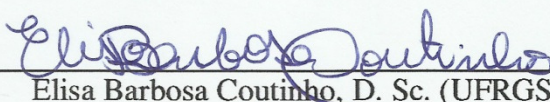
como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia de Processos**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**



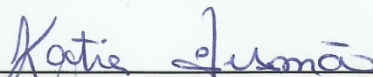
---

Marcio Schwaab, D. Sc. (UFSM)  
(Presidente/Orientador)



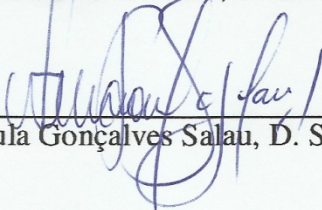
---

Elisa Barbosa Coutinho, D. Sc. (UFRGS)  
(Orientadora)



---

Kátia Bernardo Gusmão, D. Sc. (UFRGS)



---

Nina Paula Gonçalves Salau, D. Sc. (UFSM)

Santa Maria, 19 de fevereiro de 2014

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Luiz Jardel Visioli, pelo companheirismo incondicional, pela paciência e pelo apoio todos os dias.

A meus pais, pelo suporte oferecido, e ao meu irmão, por estar sempre por perto.

Agradeço, ainda, aos professores orientadores, Marcio Schwaab e Elisa Coutinho, por todo o aprendizado proporcionado durante o tempo do mestrado.

Aos colegas de mestrado pelas conversas e risadas que tornaram os longos dias de laboratório muito mais alegres.

À FAPERGS pela bolsa de estudos concedida.

A todos, que de uma forma ou de outra contribuíram para a concretização deste trabalho.

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos  
Universidade Federal de Santa Maria

### MODELAGEM CINÉTICA DA PRODUÇÃO DE PROPENO A PARTIR DE ACETONA EM UMA ÚNICA ETAPA

AUTORA: HEVELINE ENZWEILER

ORIENTADORES: MARCIO SCHWAAB E ELISA BARBOSA COUTINHO

Santa Maria, 19 de fevereiro de 2014.

O propeno é um composto químico de alto valor agregado, largamente empregado na indústria e obtido, geralmente, a partir do petróleo. Entretanto, há a necessidade do desenvolvimento de rotas alternativas para a produção deste composto a partir de fontes renováveis. A utilização de acetona para a produção de propeno é uma boa opção, pois este composto oxigenado pode ser obtido através de conversão da biomassa. A utilização de processo em uma única etapa acrescenta, ainda, mais uma vantagem à produção de propeno a partir de acetona, unindo em um único reator duas reações consecutivas: hidrogenação de acetona, seguida da desidratação do isopropanol formado. Para tanto, são necessários dois catalisadores com propriedades distintas, um deles contendo sítios metálicos, para a hidrogenação, e outro onde haja sítios ácidos, para a desidratação. O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de propeno a partir de acetona em uma única etapa, utilizando óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de material do tipo hidrotalcita e forma ácida da zeólita Beta como catalisadores. Para isso, os catalisadores foram obtidos pelo método de coprecipitação a pH variável seguido de calcinação, para o óxido misto, e pela síntese hidrotérmica, para a zeólita. Os catalisadores foram, ainda, caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas. As reações de hidrogenação e desidratação foram estudadas individualmente e em conjunto variando-se o catalisador ou mistura de catalisadores empregados e a composição e vazão da alimentação. Primeiramente, foram avaliados os limites termodinâmicos dos sistemas reacionais, em que se observou que a hidrogenação de acetona é fortemente limitada pelo equilíbrio e quais são os produtos preferenciais de cada reação. Para os testes reacionais foi utilizado planejamento de experimentos fatorial, onde as condições de alimentação e temperatura de reação foram variadas, e como variáveis resposta obteve-se a composição da fração orgânica na saída do reator. Na reação de hidrogenação, apenas isopropanol foi obtido e a conversão de acetona foi próxima daquela de equilíbrio. Na reação de desidratação de isopropanol, o propeno foi formado preferencialmente, com apenas pequenas concentrações de éter di-isopropílico a baixas temperaturas, sendo obtidas conversões completas do álcool em algumas condições experimentais. O processo completo de conversão de acetona em propeno foi realizado em onze condições experimentais distintas e a fração de olefina foi de até 65 % da fração orgânica. Foi possível a estimação dos parâmetros de modelos cinéticos simplificados, considerando as hipóteses de Langmuir-Hinshelwood, adequados à predição das frações molares dos compostos na fração orgânica tanto para as reações individuais como simultâneas. Os modelos cinéticos foram utilizados para a análise do efeito das variáveis de processo sobre os produtos de reação nos três sistemas reacionais considerados.

**Palavras-chave:** Propeno, Acetona, Hidrogenação, Desidratação, Zeólita Beta, Cu/Zn/Al, Hidrotalcita.

## ABSTRACT

Dissertation for the degree of Master of Science  
Graduate Program in Process Engineering  
Federal University of Santa Maria

### KINETIC MODELING OF PROPYLENE PRODUCTION FROM ACETONE IN A SINGLE STEP

AUTHOR: HEVELINE ENZWEILER

ADVISORS: MARCIO SCHWAAB AND ELISA BARBOSA COUTINHO  
Santa Maria, February 19, 2014.

Propylene is a chemical compound with high value added, widely used in the industry and usually obtained from petroleum. However, there is the need of the development of alternative routes for the production of this compound from renewable sources. The use of acetone for the production of propylene is a good option, because this oxygenated compound can be obtained by biomass conversion. The use of a one step process also adds an advantage to the propylene production from acetone, uniting in a single reactor two consecutive reactions: acetone hydrogenation, followed by dehydration of the formed isopropanol. For this, there are necessary two catalysts with distinct properties, one containing metallic sites, for hydrogenation, and another where there are acidic sites, for dehydration. The main objective of this work is to obtain propylene from acetone in one single step, using Cu/Zn/Al mixed oxide derived from hydrotalcite-like compounds and acid form of Beta zeolite as catalysts. For that, the catalysts were obtained by the coprecipitation method at variable pH followed by calcination, for the mixed oxide, and by hydrothermal synthesis, for the zeolite. The catalysts were also characterized as their with distinct properties. The hydrogenation and dehydration reactions have been studied individually and together by varying the catalyst or mixture of catalysts employed and the composition and flow rate of the feed. First, they were evaluated the thermodynamic boundaries of the reaction systems in which was observed that the acetone hydrogenation is strongly limited by the equilibrium and which are the preferential products of each reaction. For the reaction test, it was used the factorial experimental design, where the feeding conditions and reaction temperature were varied, and as response variables it was obtained the composition of the organic fraction at the reactor outlet. In the hydrogenation reaction, only isopropanol was obtained and the acetone conversion was close to that of equilibrium. In the dehydration reaction of isopropanol, propylene was preferably formed, with only small concentrations of diisopropyl ether at low temperatures, being obtained complete alcohol conversion in some experimental conditions. The complete process of acetone conversion into propylene was carried out at eleven distinct experimental conditions and the olefin fraction was up to 65 % of the organic fraction. It was possible the parameters estimation of simplified kinetic models, considering the Langmuir-Hinshelwood hypothesis, appropriate to the prediction of the molar fractions of the compounds in the organic fraction for both individual as simultaneous reactions. The kinetic models were used to the analysis of the effect of process variables on the reaction products in the three reaction systems considered.

**Keywords:** Propylene, Acetone, Hydrogenation, Dehydration, Beta zeolite, Cu/Zn/Al, Hydrotalcite.

## LISTA DE SÍMBOLOS

*	Sítio ativo livre
* <sub>A</sub>	Sítio ativo ácido livre
* <sub>M</sub>	Sítio ativo metálico livre
Acet	Acetona
AcetH	Intermediário mono-hidrogenado da hidrogenação de acetona
Acet*; H*;	Espécies adsorvidas
AcetH*; Isop*;	
Prope*; Propa*;	
H <sub>2</sub> O*; Eter*	
$C_1, C_2$ e $C_3$	Constantes da equação de Antoine
Carb*	Carbocátion intermediário na desidratação de isopropanol adsorvido
$C_{p_j}$	Capacidade calorífica do composto $j$ a pressão constante
$DesvPad$	Desvio padrão dos parâmetros
$\frac{E_{i,m}}{RT_{ref}}$	Parâmetro cinético, razão entre a energia de ativação da reação ( $E_{i,m}$ ) e o produto entre a constante dos gases e a temperatura de referência
$F_c$	Função crítica
$F_j$	Vazão molar do composto $j$
$F_{obj}$	Função Objetivo
$F_{NP,GL}^\alpha$	Função de Fischer, com 95 % de confiança
$GL$	Graus de liberdade
$\Delta G_R^0$	Energia livre de Gibbs da reação
$H_2/Acet$	Razão molar entre hidrogênio e acetona na alimentação
$\frac{\Delta H_{i,n}}{RT_{ref}}$	Parâmetro de equilíbrio, razão entre a variação da entalpia da reação ( $\Delta H_{i,n}$ ) e o produto entre a constante dos gases e a temperatura de referência
$\Delta H_R^0$	Variação de entalpia padrão de reação
$\Delta H_{R_{Tref}}^0$	Variação da entalpia padrão de reação na temperatura de referência
Isop	Isopropanol
$K_{eq,R_i}$	Constante de equilíbrio da reação global $R_i$ , valor calculado
$k_{i,m}$	Constante cinética da reação $i,m$ , sendo $i$ a reação global e $m$ a etapa considerada limitante (no caso de modelo pseudo-homogêneo: $m = 0$ )
$K_{i,n}$	Constante de equilíbrio da etapa $i,n$ , sendo $n$ a etapa intermediária em equilíbrio
$Lim_{inf}$	Limite inferior dos parâmetros
$Lim_{sup}$	Limite superior dos parâmetros
$\ln(k_{i,m}^{T_{ref}})$	Parâmetro cinético, logaritmo natural da velocidade específica de reação na temperatura de referência



$\ln(K_{i,n}^{T_{ref}})$	Parâmetro de equilíbrio, logaritmo natural da constante de equilíbrio da temperatura de referência
$\dot{m}_{gas}$	Vazão mássica total de gases
$m_{HDL}/m_{H-\beta}$	Razão entre massa de catalisador de Cu/Zn/Al derivado de hidrotalcita (HDL) e massa de catalisador zeólita H- $\beta$ , na mistura mecânica
$N_2/Acet$	Razão molar entre nitrogênio e acetona na alimentação
$NC$	Número de compostos
$NE$	Número de experimentos
$n_j$	Número de mols do composto $j$
$NP$	Número de parâmetros
$NR$	Número de reações
$NV$	Número de variáveis dependentes
$P$	Pressão total do sistema
$P_j$	Pressão parcial do composto $j$
$\Delta P_{leito}$	Perda de carga no leito catalítico
Prope	Propeno
Propa	Propano
$P^{vap}$	Pressão de vapor
$R$	Constante universal dos gases
$r_i$	Velocidade da reação $i$ , sendo $i = 1 \dots NR$
$R_j$	Velocidade de reação do composto $j$ , sendo $j = 1 \dots NC$
$\Delta S_R^0$	Varição de entropia padrão de reação
$\Delta S_{R_{Tref}}^0$	Varição de entropia padrão de reação na temperatura de referência
$T$	Temperatura
$T_{ref}$	Temperatura de referência
$t_{95\%,GL}$	Distribuição $t$ de Student com 95 % de confiança
$W/F$	Razão entre massa de catalisador e vazão molar de reagente
$WHSV$	Velocidade mássica espacial por hora
$w_t$	Massa total de catalisador
$x_j$	Fração molar do composto $j$
$x_{w,HDL}$	Fração de óxido misto na mistura de catalisadores
$x_{w,H\beta}$	Fração de zeólita Beta na mistura de catalisadores
$y_{acet,alim}$	Fração molar de acetona na alimentação
$y_j$	Fração molar do composto $j$ na fração orgânica na saída do reator
$y_{isop,alim}$	Fração molar de isopropanol na alimentação
$\eta$	Comprimento adimensional do reator
$\nu_{ij}$	Coefficiente estequiométrico do composto $j$ na reação $i$
$\Delta \nu$	Varição estequiométrica do número de mols da reação
$\xi_i$	Extensão da reação $i$
$\sigma_{mod}^2$	Variância do modelo

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>9</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1 Hidrogenação de acetona.....</b>	<b>11</b>
2.1.1 Catalisadores de hidrogenação.....	13
2.2.2 Óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de compostos do tipo hidrotalcita .....	16
2.2.3 Mecanismos de hidrogenação .....	18
<b>2.2 Desidratação de isopropanol .....</b>	<b>20</b>
2.2.1 Catalisadores de desidratação .....	23
2.2.2 Zeólita Beta.....	24
2.2.3 Mecanismos de desidratação .....	28
<b>2.3 De acetona a propeno .....</b>	<b>30</b>
<b>2.4 Comentários finais.....</b>	<b>31</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Experimental.....</b>	<b>33</b>
3.1.1 Óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de material do tipo hidrotalcita .....	33
3.1.2 Zeólita Beta.....	34
3.1.3 Caracterização.....	35
3.1.4 Testes catalíticos .....	36
<b>3.2 Modelagem e estimação de parâmetros .....</b>	<b>40</b>
3.2.1 Equilíbrio químico .....	40
3.2.2 Modelo do reator.....	43
3.2.3 Modelo Pseudo-Homogêneo .....	44
3.2.4 Mecanismos Heterogêneos.....	45
3.2.5 Estimação de parâmetros.....	51
3.2.6 Simulação do efeito das variáveis operacionais.....	54
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1 Caracterização do óxido misto de Cu/Zn/Al.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Caracterização da zeólita Beta.....</b>	<b>59</b>
<b>4.3 Equilíbrio Químico .....</b>	<b>61</b>
<b>4.4 Testes catalíticos .....</b>	<b>65</b>
4.4.1 Hidrogenação .....	65
4.4.2 Desidratação.....	71
4.4.3 Hidrogenação e Desidratação .....	75
<b>4.5 Modelos cinéticos.....</b>	<b>81</b>
4.5.1 Hidrogenação de acetona.....	81
4.5.2 Desidratação de isopropanol.....	92
4.5.3 Produção de propeno a partir de acetona.....	100
<b>4.6 Avaliação do Efeito das Condições de Reação Através da Simulação do Modelo</b>	<b>105</b>
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>109</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>113</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>126</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O propeno é um composto químico de alto valor agregado e largamente empregado na indústria. Sua principal aplicação encontra-se na indústria de polímeros, especialmente na produção de polipropileno. Atualmente a maior parte do propeno utilizado provém do petróleo, porém a busca por fontes renováveis para esta olefina vem recebendo cada vez mais atenção tanto no meio acadêmico quanto industrial. Dentre as fontes alternativas, propeno pode ser produzido a partir de etanol, em um leito catalítico de zeólita HZSM-5, ou a partir do isopropanol, através de uma reação de desidratação em presença de catalisador ácido. Tanto o etanol como o isopropanol podem ser obtidos através de processos de fermentação de biomassa, mas o isopropanol em particular é geralmente sintetizado a partir da hidrogenação de acetona sobre catalisadores metálicos ou então a partir da hidratação de propeno.

Por sua vez, a acetona é um composto orgânico oxigenado de três carbonos, sendo amplamente utilizado como solvente. Industrialmente a acetona é obtida principalmente como subproduto do processo de síntese do fenol. Entretanto, a acetona também pode ser obtida a partir de fontes renováveis, como subproduto da fermentação para produção de butanol ou ainda na fase aquosa do bio-óleo obtido por pirólise de biomassa.

Para a produção de fenol é utilizada a rota do cumeno, correspondendo em cerca de 90 % dos processos industriais existentes no mundo para esse fim (SCHMIDT, 2005). Esse processo consiste em três etapas, iniciando pela síntese do cumeno a partir de benzeno e propeno, com catalisador ácido. O cumeno é, então, oxidado à hidroxiperóxido de cumeno, que, por sua vez, é decomposto, também em presença de catalisador ácido, em fenol e acetona (HUANG *et al.*, 2002). Tradicionalmente, nesta rota obtêm-se rendimentos equimolares de fenol e acetona (YADAV e ASTHANA, 2003).

A necessidade de obtenção de produtos químicos a partir de fontes renováveis faz com que a conversão da biomassa venha sendo empregada como fonte alternativa em diversas formas. Uma das opções é a pirólise da biomassa, um processo de decomposição térmica na ausência de oxigênio, através do qual podem ser produzidos industrialmente combustíveis, solventes e produtos químicos variados (YAMAN, 2004). A pirólise da biomassa resulta em produtos líquidos e gasosos, além de carvão. A fase líquida é composta por uma fração orgânica, onde se encontra o bio-óleo, e uma aquosa. Na fase aquosa encontram-se dissolvidos, em maior parte, ácido acético, acetona e metanol (DEMIRBAS, 2007).

Outra forma de conversão da biomassa, através da qual se pode obter acetona, é a produção de butanol. O butanol é obtido através de fermentação de biomassa, tendo acetona e etanol como principais subprodutos (OUDSHOORN *et al.*, 2009). Segundo QURESHI e EZEJI (2008), a fermentação ABE (acetona-butanol-etanol) é um dos processos fermentativos mais antigos empregados para produção comercial de produtos químicos. KUMAR e GAYEN (2011) citam que, tipicamente, a razão de produção de butanol, acetona e etanol na fermentação ABE é de 6:3:1, indicando que uma grande quantidade de acetona é produzida.

A acetona, proveniente das fontes citadas, ou de quaisquer outros processos, pode ser convertida através de uma rota simples em propeno, produto com maior valor de mercado. Dessa forma, a acetona pode ser utilizada como material precursor para a síntese de um composto comumente obtido a partir de fontes fósseis e de grande interesse para a indústria. Além disso, a produção de “propeno verde” vai ao encontro com a recente busca por processos ambientalmente corretos e sustentáveis.

O estudo do mecanismo reacional da síntese de propeno a partir da acetona é o principal objetivo deste trabalho. Para tanto, a rota química proposta é a reação de hidrogenação de acetona, em presença de um óxido misto de Cu/Zn/Al, seguida da desidratação do isopropanol formado, com zeólita Beta. Quanto aos objetivos específicos, as reações de hidrogenação e desidratação serão, inicialmente, avaliadas de forma independente e, posteriormente, será realizado o estudo do processo em uma única etapa, formando-se o leito catalítico com a mistura mecânica dos catalisadores empregados. O processo será, primeiramente, avaliado através do estudo do equilíbrio químico, seguindo por testes experimentais. Serão então propostos modelos cinéticos baseados em mecanismos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, cujos parâmetros serão estimados com o auxílio do método do Enxame de Partículas em conjunto com um método de Gauss-Newton.

Essa dissertação é dividida em cinco capítulos. No Capítulo 1 é feita uma abordagem inicial do assunto, sendo, ainda, apresentados os objetivos do trabalho. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica dos principais temas abordados na pesquisa, como as reações de hidrogenação e desidratação, além dos catalisadores aplicados e dos mecanismos cinéticos comumente aceitos. No Capítulo 3 são relacionados os procedimentos experimentais, como para a síntese e caracterização dos catalisadores e para os experimentos de reação, e numéricos, como os balanços molares e os modelos cinéticos propostos. No Capítulo 4 são apresentados os principais resultados obtidos neste trabalho, assim como a discussão dos mesmos. Por fim, no Capítulo 5 são destacadas as principais conclusões deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Hidrogenação de acetona

A reação de hidrogenação catalítica de acetona ocorre em presença de sítios metálicos e, sendo exotérmica, é termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas. O produto principal dessa reação é o isopropanol, contudo, pode haver a formação de vários outros compostos, especialmente em altas temperaturas e na presença de catalisadores bifuncionais. Alguns dos outros produtos encontrados, como álcool diacetona (DAA), óxido de mesitila (MSO) e metil isobutil cetona (MIBK), e suas respectivas rotas de formação foram apresentados por GANDIA e MONTES (1994), Figura 2.1.

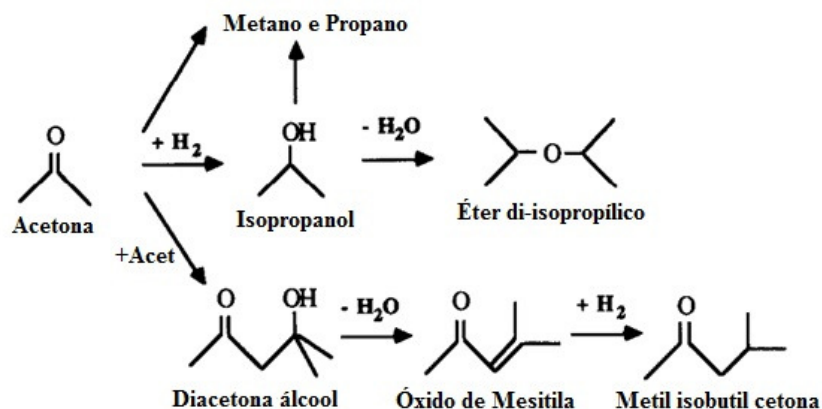


Figura 2.1 – Esquema de reações na hidrogenação de acetona (Adaptado de GANDIA e MONTES, 1994).

Segundo RIMAR e PIROGOVA (1998), em temperaturas superiores a 150 °C, a seletividade para isopropanol decai, devido ao favorecimento da reação de formação de propano. Este é gerado devido à desidratação do álcool seguida da hidrogenação do propeno formado. Já a formação de propano, observada por SEN e VANNICE (1988) sobre catalisador platina em pó, foi atribuída pelos autores a hidrogenólise da ligação dupla da acetona entre carbono e oxigênio.

GANDIA e MONTES (1994) reportaram que o principal produto da hidrogenação da acetona a 200 °C, sobre cobalto e níquel suportados em alumina e titânia, foi o isopropanol. Contudo, estes autores observaram a formação de MIBK, proveniente da rota de condensação aldólica, além de pequenas porções de produtos de craqueamento, como metano e propano, e pequenas quantidades de éter di-isopropílico, este apenas sobre catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e relacionado com a acidez do suporte.

A MIBK é um excelente solvente, largamente utilizado na indústria de tintas e importante na extração de óleos minerais (UNNIKRISHNAN e NARAYANAN, 1999), sendo, muitas vezes, o produto de interesse da reação de hidrogenação da acetona. Para NARAYANAN e UNNIKRISHNAN (1996), baixos teores de metal e interação com as propriedades ácidas do suporte são os fatores que favorecem a formação de MIBK. Por outro lado, o aumento do teor de metal favorece a seletividade a isopropanol. Em contrapartida, os autores observaram experimentalmente que a hidrogenação com o emprego de alumina, entre 100 e 250 °C, produz quase exclusivamente isoforona, produto da condensação de três moléculas de acetona, devido à acidez do catalisador.

De acordo com GANDIA e colaboradores (1995), a seletividade para isopropanol diminui e a formação de produtos de craqueamento aumenta à medida que a temperatura de reação e a fração de acetona na alimentação do reator aumentam. A concentração de acetona na alimentação, por sua vez, é um fator de fundamental importância para o rendimento do processo. O valor da razão molar entre hidrogênio e acetona na alimentação não é consenso entre os autores, sendo reportados valores desde quase estequiométricos (QI *et al.*, 2011; UNNIKRISHNAN e NARAYANAN, 1999) até razões assumindo valores superiores a 10 (FUENTE *et al.*, 2001; DRUTEN e PONEC, 2000; DRUTEN *et al.*, 1997).

NARAYANAN e UNNIKRISHNAN (1998) observaram que a conversão de acetona aumentava com a temperatura até certo ponto, quando, então, passava a apresentar comportamento inverso. Este efeito também foi retratado por RIMAR e PIROGOVA (1998), em catalisadores de tecnécio (Figura 2.2). Ainda, a hidrogenação de acetona a isopropanol é fortemente limitada pelo equilíbrio químico (STODDART e KEMBAL, 1956), especialmente em temperaturas superiores a 180 °C (GANDIA *et al.*, 1995).

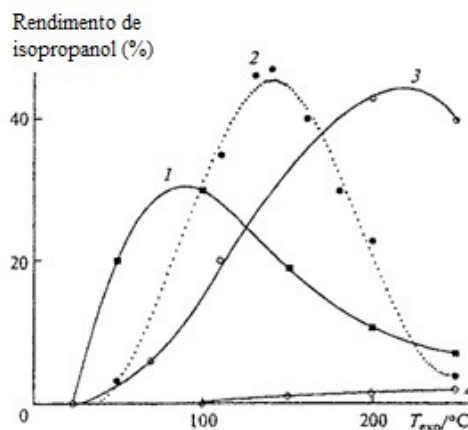


Figura 2.2 – Efeito da temperatura no rendimento a isopropanol com catalisadores de 2%Tc/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1); 1%Tc/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2); 0,2%Tc/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) e 0,1%Tc/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4) (Adaptado de RIMAR e PIROGOVA, 1998).

### 2.1.1 Catalisadores de hidrogenação

A variedade de catalisadores heterogêneos reportada na literatura aplicados à reação de hidrogenação de acetona é muito grande, Tabela 2.1. Embora catalisadores tipicamente ativos em reações de hidrogenação, como aqueles contendo platina e paládio, destaquem-se, metais menos comuns também são empregados com sucesso nesta reação.

Com teores entre 30 e 50 % de níquel suportado em alumina, NARAYANAN e UNNIKRISHNAN (1996) obtiveram conversões de 72 a 90 % de acetona e seletividade de 100 % para isopropanol a 100 °C. Por outro lado, FUENTE e colaboradores (2001) relataram apenas 16 % de conversão global em Pt suportada em carvão ativado, na mesma temperatura, porém com seletividade idêntica.

Conversões altas, de aproximadamente 80 %, associadas à seletividade para isopropanol de até 34 %, também foram relatadas por DRUTEN e PONEC (2000), sobre catalisador bimetálico de Pt e Ga suportado em sílica. Contudo, DRUTEN e colaboradores (1997) destacaram a elevada desativação do catalisador observada na hidrogenação da acetona em platina (1% Pt/SiO<sub>2</sub>), a 100 °C, onde a conversão a isopropanol diminuiu cerca de 40 % após 2 horas de reação e aproximadamente 60 % após 15 horas.

Tabela 2.1 – Catalisadores, produtos e temperaturas de reação para a hidrogenação de acetona.

Catalisador	Produtos (Subprodutos)	Temperatura (°C)	Referência
PtO <sub>2</sub> ; Níquel de Raney; CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	isopropanol	25 e 200	ANDERSON e MACNAUGHTON (1942)
Níquel de Raney	isopropanol	0 - 14	LEMCOFF (1977)
Pt/[SiO <sub>2</sub> ; TiO <sub>2</sub> ; ηAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]; Pt em pó; Au/Pt	isopropanol (propano)	30 - 60	SEN e VANNICE (1988)
[Ni; Co]/[γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; TiO <sub>2</sub> ]	isopropanol (frações de craqueamento; di- isopropil éter; MIBK)	200	GANDIA e MONTES (1994)
[Ni; Co]/SiO <sub>2</sub>	isopropanol (frações de craqueamento; di- isopropil éter; MIBK)	180 - 220	GANDIA <i>et al.</i> (1995)
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	isopropanol	75	YURIEVA <i>et al.</i> (1996)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	isopropanol (MIBK)	100 - 200	NARAYANAN e UNNIKRIISHNAN (1996)
Pt/SiO <sub>2</sub>	isopropanol (propano)	100	DRUTEN <i>et al.</i> (1997)
[Ni; Co; Fe]/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	isopropanol (IBMK, IBMC, isoforona)	100 - 250	NARAYANAN e UNNIKRIISHNAN (1998)
[Tc; M; M-Tc]/[γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; MgO; SiO <sub>2</sub> ] (M = Pt, Pd, Rh, Ni, Re, Co)	isopropanol (propano)	100 - 400	RIMAR e PIROGOVA (1998)
[Ni; Co; Fe]MgAl e [Ni; Co; Fe]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; MgO]	Isopropanol; MIBK; MSO; MIBC	100	UNNIKRIISHNAN e NARAYANAN (1999)
[Pt; PtGa; Pd; Rh]/SiO <sub>2</sub>	isopropanol (di-isopropil éter; propano)	100	DRUTEN e PONEC (2000)
Pt/(Carvão Ativado)	isopropanol	50 - 130	FUENTE <i>et al.</i> (2001)
[Pt-Ni]/[γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SiO <sub>2</sub> ; TiO <sub>2</sub> ]	isopropanol	35	QI <i>et al.</i> (2011)

A hidrogenação de acetona é, ainda, comumente utilizada como reação teste para avaliação de, por exemplo, efeitos de suporte e comparação de atividade catalítica de metais. Nesse sentido, QI e colaboradores (2011) constataram que a sílica, como suporte para platina, apresentava melhor desempenho na conversão de acetona que a alumina e a titânia (Figura 2.3a). No mesmo trabalho, os autores ainda mostraram a maior atividade de catalisadores bimetálicos em relação aos monometálicos (Figura 2.3b), utilizando a reação de hidrogenação de acetona como teste catalítico.



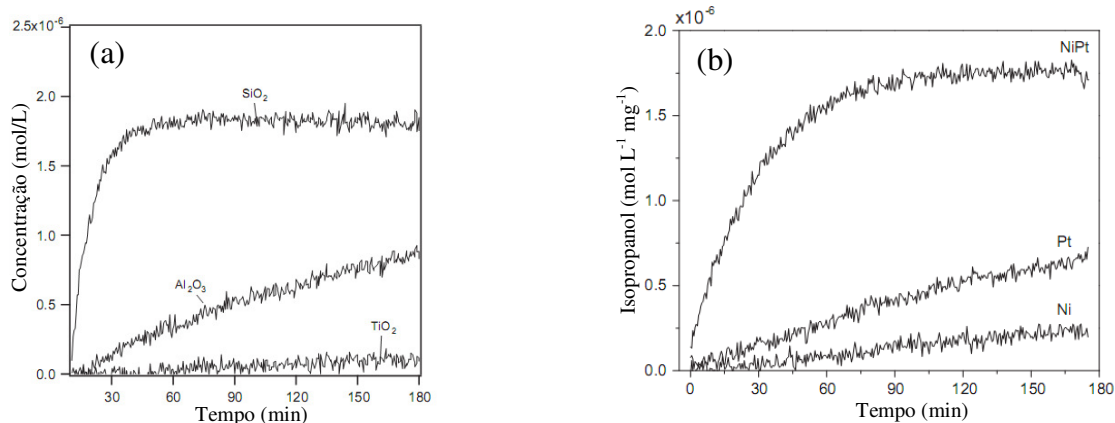


Figura 2.3 – Reação de hidrogenação de acetona como (a) teste para avaliação de efeito do suporte e (b) comparação de atividade de catalisadores mono e bimetálicos (Adaptado de QI *et al.*, 2011).

Materiais do tipo hidrotalcita também são considerados eficientes para a conversão seletiva da acetona. Dentre os metais avaliados por UNNIKRISHNAN e NARAYANAN (1999), hidróxidos duplos lamelares de Ni/Mg/Al apresentaram seletividade para metil isobutil cetona, de Co/Mg/Al para metil isobutil carbinol e de Fe/Mg/Al para óxido de mesitila. Estes materiais também foram utilizados como suporte para Pt e Pd, por NIKOLOPOULOS e colaboradores (2005), no estudo da condensação aldólica da acetona, sendo relatados rendimentos de até 32 % de MIBK.

O material do tipo hidrotalcita submetido a tratamento térmico, calcinação, dá origem a um óxido misto que apresenta algumas características muito interessantes. Dentre as principais qualidades destes estão a elevada área específica e a homogeneidade dos óxidos constituintes (CAVANI *et al.*, 1991). Acrescentam-se, ainda, a estabilidade térmica contra a sinterização (RICHTER *et al.*, 1993) e a boa dispersão dos metais em nível atômico (GAO *et al.*, 2012).

Óxidos mistos derivados de compostos do tipo hidrotalcita aplicados à catálise possuem atividade em reações de hidrogenação e desidrogenação. Após a redução, pode-se obter metais cristalinos estáveis (FUENTES *et al.*, 2011), sendo a atividade catalítica elevada, ainda, devido à interação entre os óxidos do sólido (PEPE e POLINI, 1992).

### 2.2.2 Óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de compostos do tipo hidrotalcita

Os materiais do tipo hidrotalcita (*Hydrotalcite Like Compounds*, HTLCs) são estruturas cristalinas de hidróxidos de metais divalentes e trivalente, em especial de magnésio e alumínio, que formam a hidrotalcita propriamente dita, dispostas em lamelas com excesso de cargas positivas e com íons carbonato como ânion de compensação interlamelar. A camada de hidróxidos apresenta estrutura octaédrica (Figura 2.4a), onde os metais divalentes e trivalentes ocupam o centro do octaedro e os vértices são compostos por grupos hidroxilas. O conjunto dessas estruturas octaédricas forma uma lâmina semelhante a uma camada do tipo brucita (GOH *et al.*, 2008). A presença de metais trivalentes nos centros dos octaedros deixa a camada carregada positivamente e, dessa forma, os íons carbonatos são necessários pra estabilizar a estrutura do hidróxido duplo lamelar (HDL ou *Lamellar Double Hydroxide*, LDH), Figura 2.4b.

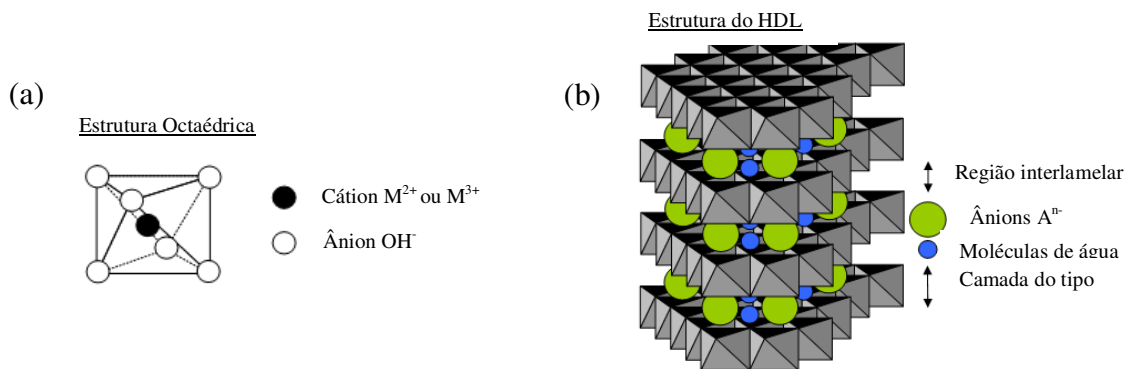


Figura 2.4 – Representação esquemática da (a) estrutura octaédrica e do (b) hidróxido duplo lamelar (Adaptado de GOH *et al.*, 2008).

As hidrotalcitas podem ser representadas pela sua fórmula geral, Equação 2.1 (CREPALDI e VALIM, 1998; GAO *et al.*, 2012; FUENTES *et al.*, 2011), onde  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  representam cátions metálicos divalentes e trivalentes, respectivamente, e  $A^{m-}$  um ânion intercalado de carga  $m-$ .



Apesar das hidrotalcitas serem formadas por hidróxidos de magnésio e alumínio, estes metais podem ser substituídos, formando uma gama de combinações possíveis com estruturas do tipo hidrotalcita. Os cátions divalentes podem ser substituídos por Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn, podendo também haver a combinação de dois destes metais. Os cátions trivalentes podem ser de Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga (CREPALDI e VALIM, 1998).

A razão entre metais di- e trivalentes ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) pode assumir valores entre 1 e 8 para a formação da estrutura hidrotalcita (CREPALDI e VALIM, 1998). Para a síntese de materiais tipo hidrotalcitas de Cu, Zn e Al, empregam-se razões (Cu+Zn)/Al de 3 e Cu/Zn iguais ou inferiores a 1. Dessa forma, é possível obter a fase pura do material do tipo hidrotalcita (GHERARDI *et al.*, 1983).

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados em laboratório a um custo relativamente baixo. O método da coprecipitação é o mais utilizado na síntese de hidróxidos duplos lamelares, sendo realizado a pH constante ou variável. A coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos metais di- e trivalentes sobre uma solução alcalina contendo, geralmente, hidróxido e carbonato de sódio (CREPALDI e VALIM, 1998; SOUZA *et al.*, 2008).

A estrutura de materiais tipo hidrotalcita pode ser identificada por difração de raios-X. O perfil de difração de raios-X característico dos materiais do tipo hidrotalcitas de cobre (Figura 2.5a) é composto por reflexões estreitas e simétricas em  $2\theta$  de  $11,7^\circ$ ,  $23,6^\circ$ ,  $60,2^\circ$  e  $61,8^\circ$  e reflexões largas e assimétricas em  $2\theta$  de  $34,7^\circ$ ,  $39,1^\circ$  e  $46,3^\circ$  (SOUZA *et al.*, 2008). Já no perfil de difração do óxido misto (Figura 2.5b), obtido pela calcinação de material tipo hidrotalcita de Cu, Zn e Al, podem-se identificar reflexões correspondentes ao CuO em  $2\theta$  de  $35,5^\circ$  e  $38,8^\circ$ , e reflexões atribuídas ao ZnO em  $31,8^\circ$  e  $36,5^\circ$  (SOUZA *et al.*, 2008).

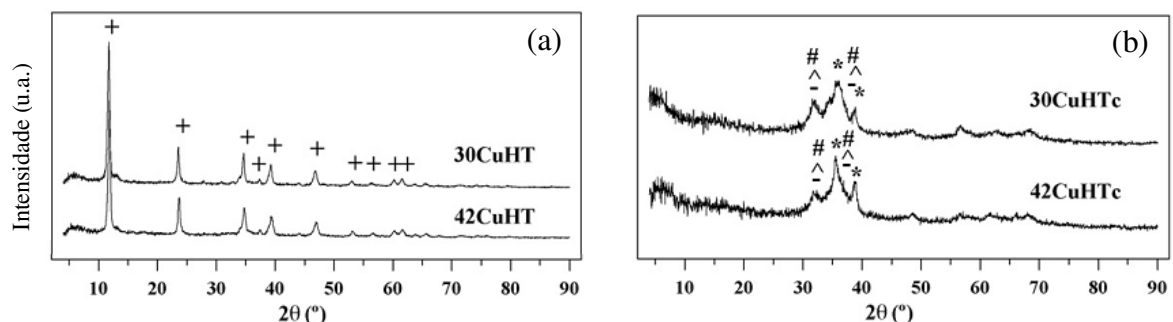


Figura 2.5 – Perfil de difração do HTLC (a) e do óxido misto (b), onde  $\rightarrow$ HT; \* $\rightarrow$ CuO; - $\rightarrow$ ZnO; ^ $\rightarrow$ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; # $\rightarrow$ CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Adaptado de SOUZA *et al.*, 2008).

As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  em materiais do tipo hidrotalcita de cobre e no óxido misto correspondente são do tipo II, Figura 2.6 (TURCO *et al.*, 2004). O tratamento térmico altera a área específica de materiais tipo hidrotalcitas, que possuem áreas baixas, de cerca de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , e passam a apresentar áreas na faixa entre  $100$  e  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , quando calcinados.

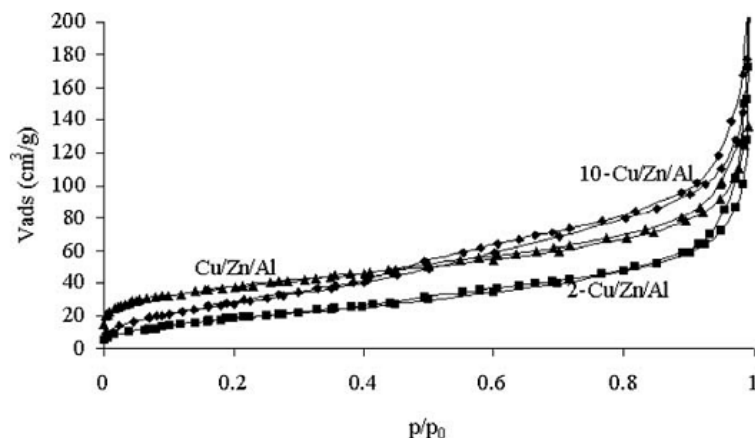


Figura 2.6 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  em HTLC e óxido misto de Cu/Zn/Al (TURCO *et al.*, 2004).

### 2.2.3 Mecanismos de hidrogenação

A reação de hidrogênio com acetona é muito utilizada como modelo para o estudo dos mecanismos da hidrogenação do grupo funcional carbonila (SIMONIKOVÁ *et al.*, 1973a, 1973b). De maneira geral, a acetona é adsorvida sob o sólido e reage com dois átomos de hidrogênio adsorvidos no catalisador, Figura 2.7. Mecanismos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood têm sido aplicados com sucesso no ajuste de dados experimentais dessa reação.

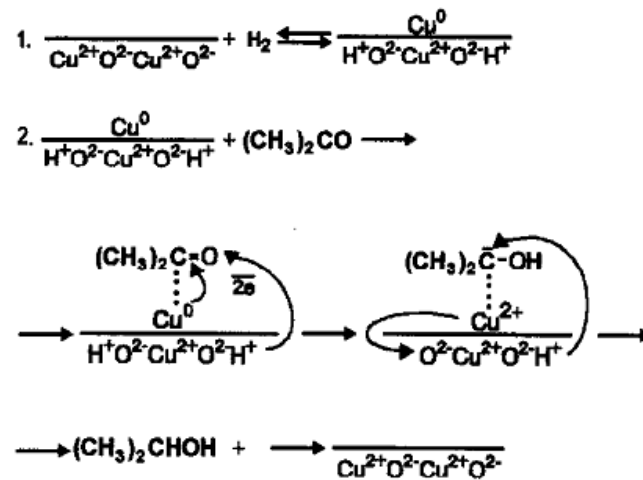


Figura 2.7 – Representação esquemática da hidrogenação da acetona a isopropanol em catalisadores de cobre (YURIEVA *et al.*, 1996).

Assumindo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, KISHIDA e TERANISHI (1968) consideraram a reação na superfície de catalisadores de níquel Raney como sendo a etapa limitante e com as adsorções de hidrogênio, acetona e solvente encontrando-se em equilíbrio e com competição pelo mesmo sítio ativo. Entretanto, nos mecanismos propostos por LEMCOFF (1977), Figura 2.8a, e SEN e VANNICE (1988), Figura 2.8b, onde as adsorções de hidrogênio e acetona competiam pelo mesmo sítio ativo, a etapa limitante de velocidade foi considerada a reação da acetona com o primeiro átomo de hidrogênio ou a reação de superfície com o segundo átomo de hidrogênio.

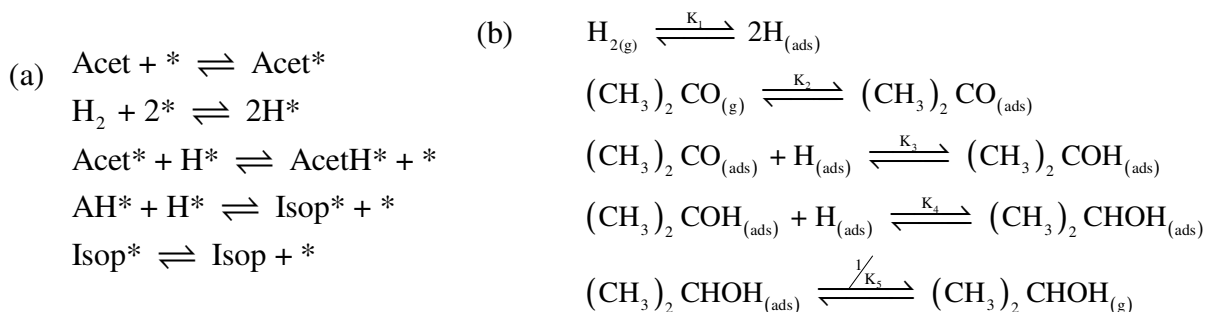


Figura 2.8 – Mecanismos para a hidrogenação da acetona: adaptados de (a) LEMCOFF (1977); (b) SEN e VANNICE (1988).

CHANG e colaboradores (2000) formularam um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson descrito por 7 etapas elementares, Figura 2.9, para a

hidrogenação de uma mistura de cetonas em fase líquida. Concluíram que a velocidade é limitada pela etapa (III) de reação de superfície da cetona adsorvida com dois átomos de hidrogênio, cuja molécula quimissorve dissociativamente. É consenso que a quimissorção do hidrogênio molecular sobre metais, inclusive cobre, ocorre, na maioria dos processos catalíticos, de forma dissociativa (KUUSIATO *et al.*, 2005; FERRARIS e ROSSI, 1991).

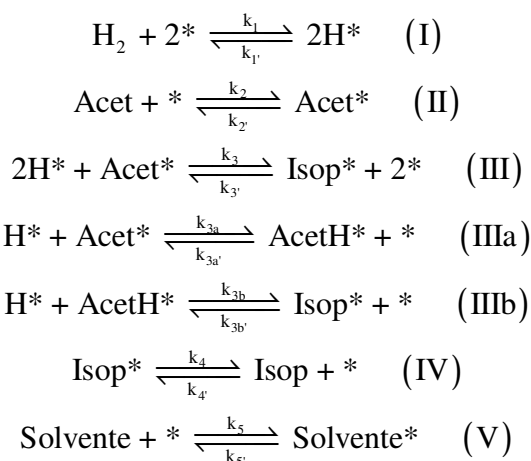


Figura 2.9 – Mecanismo para a hidrogenação de cetonas (Adaptado de CHANG *et al.*, 2000).

## 2.2 Desidratação de isopropanol

Alcoóis, especialmente isopropanol, são largamente utilizados como reagentes de reação modelo para a determinação de propriedades ácidas e básicas de catalisadores heterogêneos (ARAUJO *et al.*, 1999; BEDIA *et al.*, 2010; ZURNACHYAN *et al.*, 2011; FERENS, 2012). A conversão do isopropanol pode ocorrer por duas rotas, dependendo das características dos sítios ativos do sólido. Em sítios ácidos ocorre a desidratação do álcool, formando propeno (Figura 2.10b) e éter di-isopropílico (Figura 2.10c), sendo que a seletividade para esta rota está diretamente relacionada à acidez total do catalisador (DZEESKO *et al.*, 1963). Já em sítios básicos ocorre a desidrogenação do isopropanol (Figura 2.10a), gerando hidrogênio e acetona.

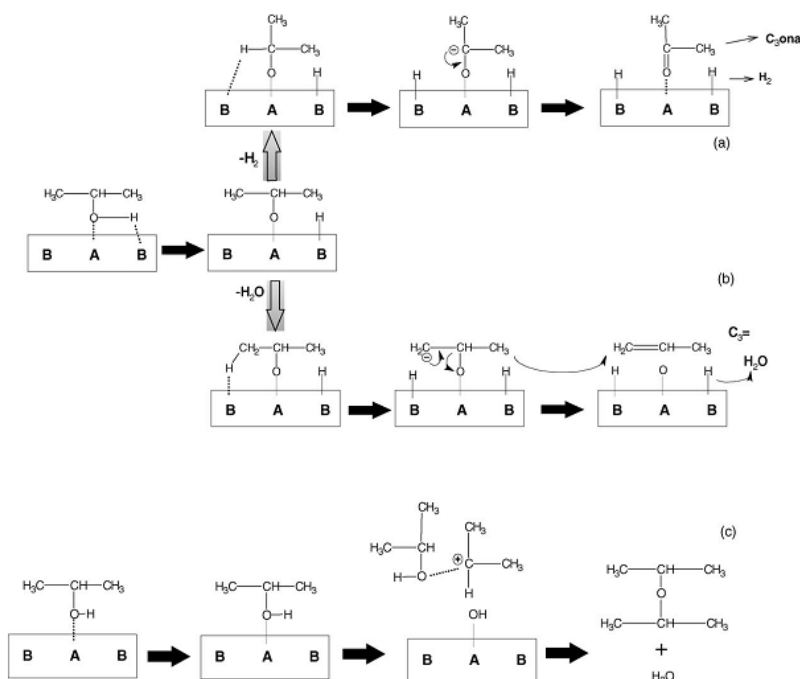


Figura 2.10 – Mecanismos para a decomposição de isopropanol: A indica sítio ácido e B indica sítio básico (adaptado de MANRÍQUEZ *et al.*, 2004).

Dentre as vantagens do uso desta reação modelo, a mais marcante é a possibilidade de avaliar a acidez dos catalisadores nas condições reacionais, visto que as propriedades das superfícies podem variar, por exemplo, com a temperatura (TUREK *et al.*, 2005). Por exemplo, o aumento da temperatura do meio pode afetar a força dos sítios ácidos como resultado da dessorção de água ou de mudanças na estrutura cristalina do catalisador.

A quantidade e a natureza dos sítios ativos podem ser estimadas pelo rendimento dos produtos da decomposição do álcool. Enquanto que a seletividade para desidratação em relação à desidrogenação indica a característica ácido-básica do catalisador, a razão entre propeno e éter está relacionada à força dos sítios ácidos (TREJO *et al.*, 2012). De acordo com MANRÍQUEZ e colaboradores (2004), catalisadores que apresentam grande seletividade para propeno e um pouco para éter, inferior a 10 %, apresentam acidez de moderada a alta. A acidez baixa pode ser observada pela menor seletividade para a formação dos produtos de desidratação. A Figura 2.11 apresenta um exemplo da distribuição de seletividade dos produtos de desidratação sobre carvão ativado acidificado (BEDIA *et al.*, 2010).

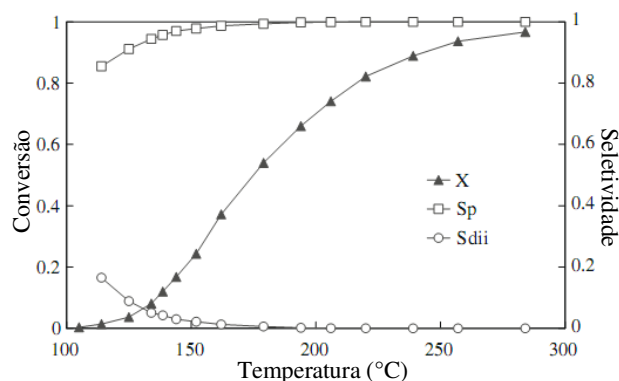


Figura 2.11 – Conversão de isopropanol (X) e seletividade para propeno (Sp) e éter diisopropílico (Sdii) em carvão ativo acidificado (Adaptado de BEDIA *et al.*, 2010).

A reação de decomposição do isopropanol é fortemente influenciada pelo aumento de temperatura (TREJO *et al.*, 2012). Segundo ZURNACHYAN e colaboradores (2011), Figura 2.12, a conversão de isopropanol aumenta quase linearmente com o aumento da temperatura, entre 140 e 220 °C. Da mesma forma, para BEDIA e colaboradores (2010), tanto a conversão quanto a seletividade para propeno aumentam com o aumento da temperatura da reação e com o aumento do tempo espacial, mas não são afetadas pelo aumento da pressão parcial de isopropanol, nas condições avaliadas.

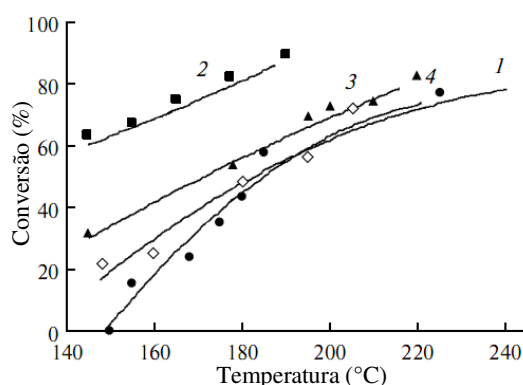


Figura 2.12 – Conversão de isopropanol em alumina (1) e 40 % W<sub>2</sub>C/C (2, 3 e 4; diferentes condições de síntese do catalisador). (Adaptado de ZURNACHYAN *et al.*, 2011)

O efeito do tempo espacial sobre a conversão e a seletividade na reação de decomposição de isopropanol foi avaliado por outros autores (AQUINO *et al.*, 2001). Estes observaram que, a 200 °C, a seletividade para propeno diminui com a redução da vazão molar



de alimentação. Contudo, em temperaturas mais elevadas, a seletividade alcança um máximo e, em seguida, decai com o aumento do tempo espacial. Isto pode indicar que em temperatura muito altas o propeno é convertido em produtos indesejados, como benzeno e coque.

### 2.2.1 Catalisadores de desidratação

Visto que a reação de decomposição de isopropanol é largamente utilizada como método de caracterização de sólidos, é possível encontrar uma extensa lista de catalisadores heterogêneos empregados neste processo. No entanto, o desempenho catalítico dos sólidos nessa reação em particular nem sempre é o objeto de interesse dos pesquisadores, sendo esta reação apenas utilizada como uma técnica de caracterização das propriedades ácido-básicas dos catalisadores.

Utilizando carvão ativo acidificado, foram obtidos produtos de desidratação de isopropanol, com pequena formação de éter, em conversões baixas (BEDIA *et al.*, 2010). A mesma seletividade para desidratação foi observada com catalisadores ALPO-5 impregnados com prata (EL-SHARKAWY *et al.*, 1999).

Na reação de desidratação, conversões de 60 e 90 % de isopropanol a 240 e 270 °C foram obtidas utilizando peneira molecular Linde 13X como catalisador, sob pressão de aproximadamente 10 torr (BUTLER *et al.*, 1970). Da mesma forma, foram relatadas conversões de até 90 % com seletividade de 100 % para propeno em catalisador de 40 % W<sub>2</sub>C/C (ZURNACHYAN *et al.*, 2011).

TUREK e colaboradores (2005) concluíram que catalisadores com sítios fortes de Brønsted, como H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> e H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, exibem alta atividade para a reação de desidratação de isopropanol a baixas temperaturas (77 °C). Já aqueles com sítios de Lewis, como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>, apresentam maior atividade a temperaturas altas (177 °C) para a desidratação a propeno.

AQUINO e colaboradores (2001) também observaram, Figura 2.13, o efeito da temperatura e do tempo espacial na decomposição de isopropanol. De acordo com estes autores, o catalisador SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MCM-41 é ativo para a desidratação de isopropanol, alcançando conversões de cerca de 78 % e seletividades maiores para a olefina com tempo espacial baixo.

TREJO e colaboradores (2012) utilizaram essa reação para testar as propriedades ácidas de materiais comumente aplicados como suportes. Dentre estes, a sílica-alumina

apresentou maior atividade, seguida de Al-Ti, Al-Zr, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al-Mg. Todos os suportes tiveram, ainda, o propeno como principal produto de decomposição de isopropanol.

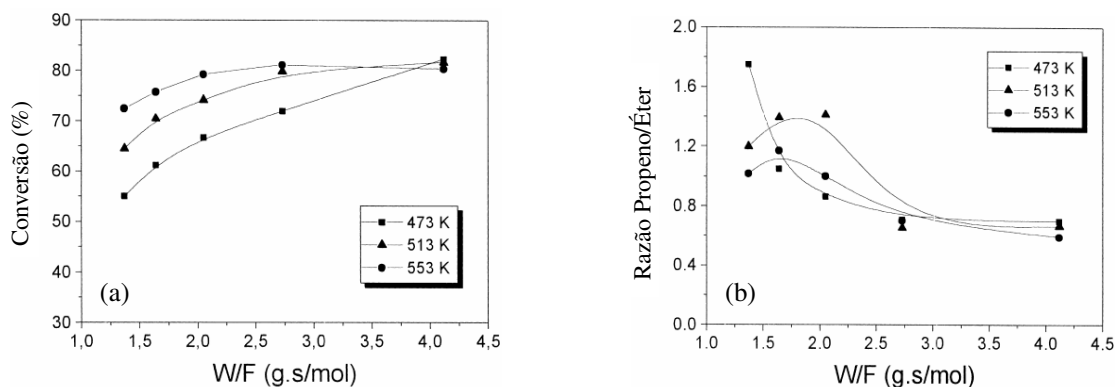


Figura 2.13 – (a) Conversão e (b) razão propeno/éter para desidratação de isopropanol sob SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/MCM-41 (Adaptado de AQUINO *et al.*, 2001).

A desidratação de isopropanol é parte de um processo que visa à síntese direta de propeno a partir de acetona (OHKUBO *et al.*, 2011). De acordo com a patente US 2011/0230696 A1 que descreve este processo (OHKUBO *et al.*, 2011), o catalisador ácido, para a desidratação, deve ser, preferencialmente, uma zeólita com abertura de poro de dez a doze átomos de oxigênio. Algumas das opções são as zeólitas HZSM-5, X, Y, mordenita, MCM-22 e Beta, sendo esta a mais indicada (OHKUBO *et al.*, 2011).

### 2.2.2 Zeólita Beta

Dentre os catalisadores ácidos existentes, as zeólitas, depois da alumina, são os mais amplamente utilizados, devido a suas propriedades ácidas e de seletividade de forma. Zeólitas são silicatos e aluminosilicatos cristalinos, com estrutura tridimensional formada por tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>, ligados pelos átomos de oxigênio, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares (CORMA, 2003). As zeólitas possuem grande área específica e alta capacidade de adsorção. São, ainda, consideradas materiais com marcante estabilidade térmica e hidrotérmica (MARTÍNEZ e CORMA, 2011). Catalisadores zeolíticos possuem

elevada acidez, sendo largamente aplicados em reações catalíticas heterogêneas que requerem sítios ácidos, como a desidratação de álcoois.

Dentre as zeólitas, a zeólita Beta é a mais indicada como catalisador ácido para a desidratação de isopropanol devido às suas propriedades, pois apresenta acidez de moderada a forte, seletividade para olefinas e estabilidade catalítica. A zeólita Beta foi sintetizada pela primeira vez em 1967, sendo a sua estrutura determinada apenas em 1988 (ZAIKU *et al.*, 2001). É uma zeólita de poros largos, sua estrutura favorece reações com compostos que possuem grande diâmetro cinético (TORRES e CARDOSO, 2008). Vem sendo usada como catalisador em várias reações, como alquilação do isobutano (CORMA *et al.*, 1994), conversão de metanol a hidrocarbonetos (MIKKELSEN e KOLBOE, 1999), hidrocrackeamento e hidrodessulfurização (CAMBLOR *et al.*, 1998).

A zeólita Beta é tradicionalmente sintetizada em meio alcalino com íons de tetraetilamônio ( $\text{TEA}^+$ ) como direcionador de estrutura (KONG *et al.*, 2009). As principais fontes de alumínio são aluminato de sódio, alumínio metálico, além da pseudoboemita (KONG *et al.*, 2009), do sulfato de alumínio (SANTI *et al.*, 2013), do nitrato de alumínio (MYNSBRUGGE *et al.*, 2012) e do caolim (DUAN *et al.*, 2011). Como fontes de sílica encontram-se, principalmente, a sílica fumê, a sílica coloidal e o tetraetilortosilicato (TEOS). Como fontes alternativas são utilizadas a sílica gel (WANG *et al.*, 2004) e também a cinza da casca de arroz (PRASETYOKO *et al.*, 2006). Algumas combinações de fontes de alumínio e silício e direcionador orgânico encontradas na literatura estão relacionadas na Tabela 2.2.

Casca de arroz é um material residual abundante da produção agrícola e vem sendo utilizada com grande eficiência como fonte de energia através da queima. Contudo, ela apresenta grande quantidade de sílica em sua composição (DELLA *et al.*, 2002), sendo um problema para o seu descarte, mas podendo ser usada como fonte alternativa deste material. A queima da casca de arroz produz cinzas com teor de sílica entre 85 e 98 % (DEY *et al.*, 2013; SARANGI *et al.*, 2011). Quando a queima é realizada de forma controlada, é possível a obtenção de sílica altamente reativa (JAMES e RAO, 1986). A sílica de cinzas de casca de arroz pode ser usada como precursor para a síntese de diversos materiais, que podem ser muito úteis para aplicações industriais como catalisadores, tanto após um processo de extração e purificação (AN *et al.*, 2010), como com o seu emprego direto.

O uso de cinza de casca de arroz vem sendo empregado na síntese de zeólitas, como mordenita (BAJPAI *et al.*, 1981), faujasitas (THUADAIJ e NUNTIYA, 2012; RAMLI *et al.*, 1996), HZSM-48 (WANG *et al.*, 1998) e ZSM-5 (DEY *et al.*, 2013). PRASETYOKO e colaboradores (2006) avaliaram o uso direto de cinzas de casca de arroz na síntese de zeólita

Beta, estudando a transformação da cinza na estrutura zeolítica durante o processo de cristalização.

Tabela 2.2 – Fontes de alumínio e silício e direcionadores utilizados na síntese da zeólita Beta.

Fonte de Alumínio	Fonte de Silício	Direcionador	Referência	
Aluminato de sódio	Sílica fumê	TEAOH	CAMBLOR <i>et al.</i> (1993); XIAO <i>et al.</i> (2006); TALEBI <i>et al.</i> (2008); CHEN <i>et al.</i> (2013); YIN <i>et al.</i> (2013); RUTKOWSKA <i>et al.</i> (2014); CARVALHO e CARDOSO (1997)	
		TEABr	SRIVASTAVA <i>et al.</i> (2005)	
		BMI.Cl	MIGNONI <i>et al.</i> (2010)	
	Sílica coloidal	TEAOH	LEU <i>et al.</i> (1991); KASTURE <i>et al.</i> (2004); BORDOLOI <i>et al.</i> (2006); NARASIMHARAO <i>et al.</i> (2006); KUMAR <i>et al.</i> (2012); SARKADI-PRIBÓCZKI <i>et al.</i> (2005)	
		TEABr	EAPEN <i>et al.</i> (1994)	
	Sílica amorfa/TEOS	TEAOH	CORMA <i>et al.</i> (1994)	
	TEOS	TEAOH	BREGOLATO <i>et al.</i> (2007)	
	Cinza de casca de arroz	TEAOH	PRASETYOKO <i>et al.</i> (2006)	
	Alumínio metálico	Sílica fumê	TEAOH	CAMBLOR <i>et al.</i> (1998); ESPINOSA <i>et al.</i> (2011); AGUADO <i>et al.</i> (2013); ZHU <i>et al.</i> (2004);
		TEOS	TEAOH	CORMA <i>et al.</i> (2003)
Sílica fumê/TEOS		TEAOH	LEE <i>et al.</i> (2008)	
Sulfato de alumínio	Sílica coloidal	TEOS	KATKAR <i>et al.</i> (2010)	
		TEAOH	SANTI <i>et al.</i> (2013); TAUFIQURRAHMI <i>et al.</i> (2010)	
Nitrato de alumínio	Sílica fumê	TEAOH	MYNSBRUGGE <i>et al.</i> (2012)	
	TEOS	TEAOH	KANTAM <i>et al.</i> (2006)	
Pseudoboemita	Sílica gel	TEAOH	WANG <i>et al.</i> (2004)	
Pseudoboemita	Sílica fumê	TEAOH	KONG <i>et al.</i> (2009)	
Aluminato de sódio/Pseudoboemita	Sílica fumê	TEAOH	ZAIKU <i>et al.</i> (2001)	
Caolim	Caolin	TEAOH	DUAN <i>et al.</i> (2011)	
Isopropóxido de alumínio	Sílica fumê	TEAOH	LI <i>et al.</i> (2009)	

O método de síntese hidrotérmica de zeólitas consiste no preparo de um gel precursor, pela mistura de fontes de alumínio e de silício, hidróxido de sódio e agente direcionador, responsável pela formação de uma estrutura característica tridimensional. Esta mistura sofre cristalização, estática ou sob rotação e a temperatura constante, em autoclaves sob pressão autógena. Por fim, o sólido recuperado é calcinado a altas temperaturas, para remoção do agente direcionador de estrutura. Algumas condições de síntese encontradas para a zeólita Beta estão relacionadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Condições de síntese para a zeólita Beta.

Agitação	Cristalização		Calcinação		Referência
	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	
sim	135 °C	15 a 20 h	-	-	IZA (2013)
não	140 °C	12 dias	560 °C	12 h	TABORDA <i>et al.</i> (2012)
não	140 °C	10 dias	550 °C	5 h	CAO <i>et al.</i> (2011)
sim	140 °C	-	580 °C	3 h	DOMINE <i>et al.</i> (2011)
sim	140 °C	-	580 °C	-	CORMA <i>et al.</i> (2003)
não	140 °C	10 dias	600 °C	12 h	SAGARZAZU e GONZÁLEZ (2013)
não	140 °C	4 dias	550 °C	6 h	WU <i>et al.</i> (2012)
sim	140 °C	0 - 30 dias	-	-	CAMBLOR <i>et al.</i> (1997)
não	140 °C	5 - 10 dias	550 °C	5 h	CHEN <i>et al.</i> (2013)
não	130; 150 e 170 °C	12 h – 8 dias	-	-	CARVALHO e CARDOSO (1997)

A estrutura cristalina da zeólita beta, determinada por difração de raios-X, Figura 2.14a (YIN *et al.*, 2013), está relacionada a reflexões nos ângulos  $2\theta$  de  $7,8^\circ$ ,  $13,6^\circ$ ,  $14,5^\circ$ ,  $21,5^\circ$  e  $22,5^\circ$  (YIN *et al.*, 2013). Quanto às propriedades texturais, as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K (Figura 2.14b), são do tipo II, sendo que a área específica encontrada varia entre 300 e 600  $m^2/g$ , dependendo das condições de síntese adotadas (YIN *et al.*, 2013; DUAN *et al.*, 2011; CORMA *et al.*, 2003).

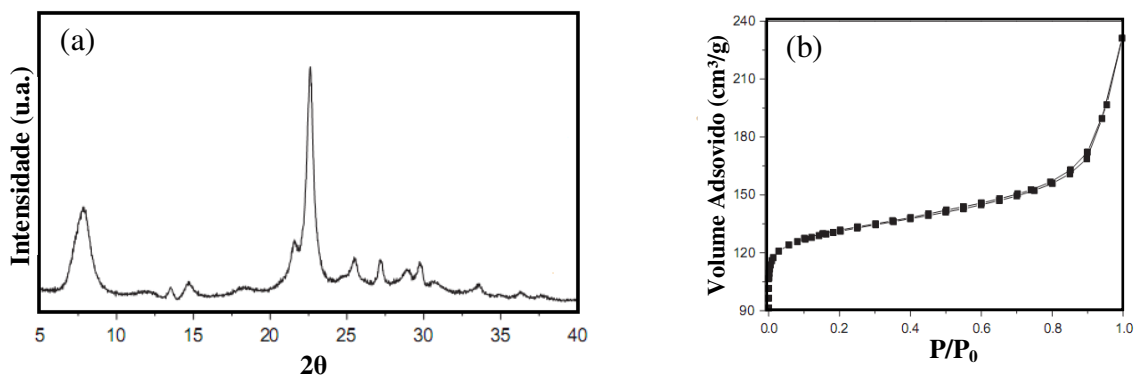


Figura 2.14 – (a) Difratoograma de raios-X e (b) Isotherma de adsorção de N<sub>2</sub> para zeólita beta convencional (Adaptado de YIN *et al.*, 2013).

### 2.2.3 Mecanismos de desidratação

Mecanismos cinéticos para reações de desidratação de alcoóis têm sido propostos por vários autores. Trabalhos anteriores a 1990, em especial, apresentam investigações acerca de mecanismos para a decomposição de alcoóis sobre alumina, como em PADMANABHAN e EASTBURN (1972) que utilizaram metanol e etanol como reagentes.

Na desidratação de álcoois ocorre a formação de dois produtos principais em paralelo, olefina e éter. De acordo com EL-SHARKAWY e colaboradores (1999), a formação do propeno ocorre pela eliminação simultânea do hidrogênio e do grupo hidroxila, quando da adsorção do álcool em dois sítios vizinhos, um ácido de Lewis e outro ácido de Brönsted.

No esquema de reação proposto por KNÖZINGER e KÖHNE (1966) para a desidratação de alcoóis sobre alumina, a formação do éter é favorecida a baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura de reação, a formação da olefina passa a ser prioritária devido à variação de acidez dos catalisadores, relacionada a fatores como a adsorção de água nos sítios ativos.

JACOBS e colaboradores (1977) propuseram mecanismos para a desidratação de isopropanol e 2-butanol em zeólitas X e Y, descritos por um modelo de Langmuir-Hinshelwood, tendo a dessorção da água como etapa limitante de velocidade. Enquanto KNÖZINGER e colaboradores (1973) propuseram cinco modelos cinéticos para a formação de éter pela desidratação bimolecular de etanol sobre alumina, concluindo que não era possível discriminar estatisticamente os modelos propostos devido à extensão do erro

experimental. Problemas com o ajuste adequado de dados experimentais aos modelos cinéticos também foram reportados por MOURGES e colaboradores (1967).

Para a formação de propeno pela desidratação de isopropanol, dois mecanismos foram propostos por BEDIA e colaboradores (2010). No primeiro (Figura 2.15a) há a formação de um carbocátion intermediário, já no segundo (Figura 2.15b) a reação ocorre sem produto intermediário, formando diretamente o propeno. Segundo os autores, ambos os mecanismos devem ocorrer simultaneamente, já que os dois modelos ajustaram adequadamente os resultados experimentais. Entretanto, de acordo com CARBERRY (2001), o fato de um modelo cinético representar bem um conjunto de dados é uma condição necessária, mas não suficiente para que um modelo seja considerado o modelo verdadeiro e, assim, não é possível afirmar que ambos os modelos propostos por BEDIA e colaboradores (2010) estão ocorrendo simultaneamente.

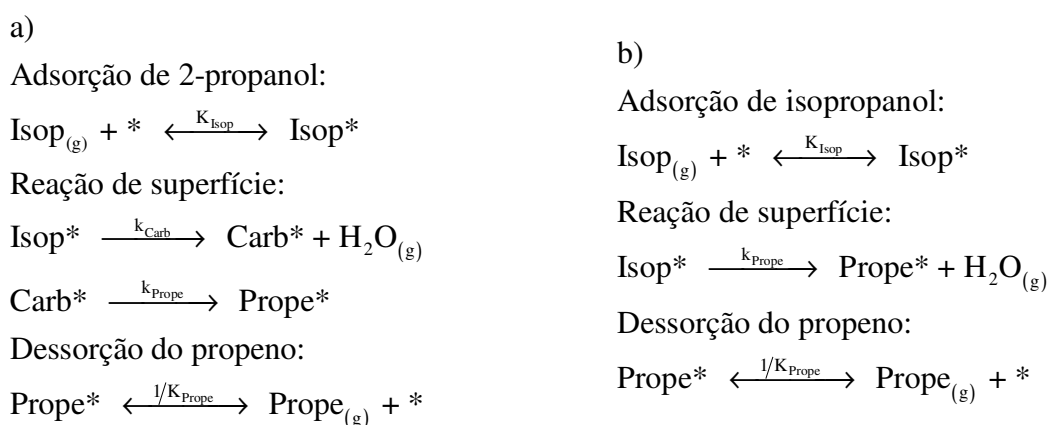


Figura 2.15 – Mecanismos para a formação de propeno (adaptado de BEDIA *et al.*, 2010).

De acordo com GOTTIFREDI e colaboradores (1968) e KNÖZINGER e KÖHNE (1966), podem ocorrer mais duas reações além das formações de olefina e éter diretamente a partir do álcool. Os autores sugerem que haja, ainda, a decomposição do éter em duas moléculas de olefina, pela eliminação de uma molécula de água, ou regenerando o álcool e formando uma molécula de olefina. Contudo, KNÖZINGER e KÖHNE (1966) estabeleceram que, em um reator diferencial onde apenas o álcool é alimentado, a decomposição do éter, em ambas as formas citadas, pode ser negligenciada, restando apenas a reação de decomposição do álcool em olefina e éter.

### 2.3 De acetona a propeno

A produção de olefina a partir de cetona, em uma única etapa, foi apresentada na patente US 2011/0230696 A1 (OHKUBO *et al.*, 2011), em que é descrito um processo para a produção de propeno a partir de acetona, utilizando dois catalisadores distintos em uma única etapa. A rota proposta consiste na hidrogenação da acetona com um catalisador contendo cobre, seguida da desidratação do isopropanol formado sobre um sólido com propriedades ácidas, produzindo, assim, a olefina de interesse, utilizando para hidrogenação um catalisador comercial composto por óxidos de cobre, zinco e alumínio, além de zeólita Beta, para a reação de desidratação.

Para que as reações de hidrogenação e desidratação possam ocorrer simultaneamente, os dois catalisadores distintos devem compor o leito catalítico. O leito pode ser formado tanto pela mistura mecânica dos catalisadores, quanto em leitos separados fisicamente, ou, ainda, pela impregnação de um material utilizando o outro como suporte (OHKUBO *et al.*, 2011). A razão mássica entre os catalisadores é, ainda, um fator de grande relevância no processo, já que uma quantidade muito pequena de material ácido proporcionaria uma produção muito baixa da olefina, assim como a velocidade de conversão de acetona seria insuficiente caso a massa de material contendo cobre fosse pequena. OHKUBO e colaboradores (2011) sugerem razões mássicas entre 1:0,05 e 1:50 de catalisador de desidratação/hidrogenação.

Outros fatores importantes no processo de produção de olefina a partir de acetona são a quantidade relativa de hidrogênio alimentado ao sistema e a temperatura de reação. OHKUBO e colaboradores (2011) sugerem razões de hidrogênio/acetona na alimentação do processo variando entre equimolar e 5:1. Quanto à temperatura de reação, os autores indicam a faixa entre 150 °C e 200 °C para o melhor rendimento de propeno. Na temperatura de 175 °C, os autores obtiveram conversão de cerca de 97 % de acetona, com seletividade de, aproximadamente, 90 % para propeno.

O principal problema do processo direto de produção de olefina a partir de cetona é a formação indesejada do alcano correspondente, devido à existência de condições favoráveis à hidrogenação das insaturações do produto desejado (BERTERO *et al.*, 2011; OHKUBO *et al.*, 2011). A estratégia adotada para a minimização da formação de alcano pode ser a modificação das condições reacionais, possível em processo em batelada, ou a separação física dos leitos de catalisadores.



A reação de hidrogenação de propeno formando propano foi reportada utilizando-se catalisador de Cu-ZnO (FERRARIS e ROSSI, 1991) e sobre catalisador de platina suportada em alumina (YOO *et al.*, 2003). YOO e colaboradores (2003) constataram que a concentração de propano aumentava quase linearmente com o tempo entre 30 e 50 °C, porém, entre 60 e 80 °C, esta assumia um valor praticamente constante após cerca de 8 min de reação, Figura 2.16. O mecanismo mais aceito para a hidrogenação de propeno é a reação consecutiva com dois átomos de hidrogênio adsorvidos, com a formação de um radical mono-hidrogenado como intermediário (SHIMAZU e KITA, 1984; STEWART *et al.*, 1988).

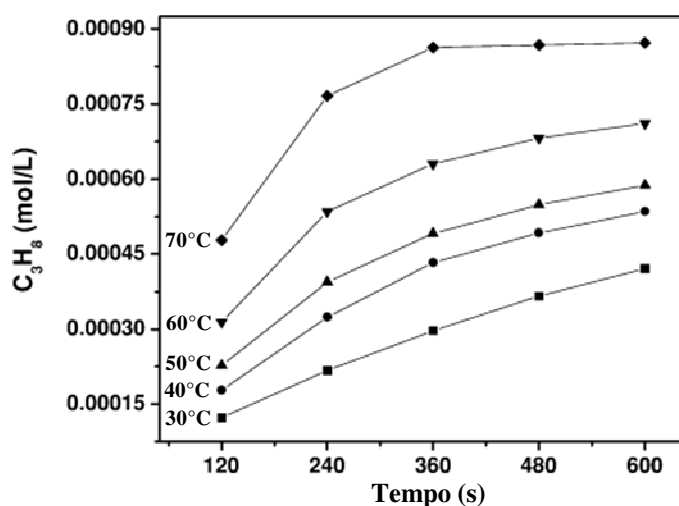


Figura 2.16 – Concentração de propano na hidrogenação de propeno com catalisador de Pt suportada em alumina (Adaptado de YOO *et al.*, 2011).

## 2.4 Comentários finais

Visto que a reação de desidratação de isopropanol é amplamente aplicada como reação modelo para a determinação de propriedades ácidas de catalisadores heterogêneos, a distribuição dos produtos e subprodutos formados é bem estabelecida e fornece informações importantes sobre o catalisador utilizado. Nesse sentido, é possível a identificação dos subprodutos, assim como para a proposição de mecanismos cinéticos envolvidos no processo. Vários catalisadores ácidos podem ser aplicados na desidratação, mas o indicado para o processo direto de síntese de propeno a partir de acetona é a zeólita Beta.

Observa-se que a reação de hidrogenação de acetona é realizada sob uma gama de catalisadores diferentes e em condições experimentais diversas. Há concordância, no entanto, quanto à conversão para isopropanol ser fortemente limitada pelo equilíbrio químico, especialmente em temperaturas mais altas, o que torna fundamental o estudo do equilíbrio químico. Essa reação também é utilizada como modelo para o estudo dos mecanismos de hidrogenação de cetonas, sendo vários modelos cinéticos propostos. Catalisadores metálicos são utilizados na hidrogenação, com destaque para os óxidos mistos derivados de materiais do tipo hidrotalcita, devido a suas propriedades, como a estabilidade e boa dispersão do metal.

Constata-se que a produção de propano a partir de acetona é um processo perfeitamente viável, mas que há muitas peculiaridades a serem estudadas, em particular com relação aos mecanismos cinéticos envolvidos no processo.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Experimental

Na seqüência são relacionados os procedimentos experimentais empregados na síntese e caracterização dos catalisadores e nos testes catalíticos.

#### 3.1.1 Óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de material do tipo hidrotalcita

O óxido misto de cobre, zinco e alumínio utilizado como catalisador na hidrogenação era sintetizado a partir da calcinação de material do tipo hidrotalcita, o qual era sintetizado através do método da coprecipitação a pH variável (RIBEIRO, 2013). Para tanto, preparavam-se duas soluções de 200 mL. A primeira continha uma mistura com concentração molar total de 1,5 mol de metais por litro de água deionizada, preparada a partir dos nitratos hidratados de cobre, zinco e alumínio (Vetec). A segunda, também em água deionizada, continha carbonato de sódio, na concentração de um molar, e hidróxido de sódio suficiente para manter o pH de envelhecimento próximo a 10. As proporções entre os reagentes eram de forma que a razão de  $(\text{Cu}+\text{Zn})/\text{Al}$  fosse igual a 3 e a razão molar de Cu/Zn fosse igual a 0,2.

A solução contendo os nitratos era gotejada lentamente, através de uma bomba peristáltica (DM 5000 Provitec) sobre a solução básica, mantida sob agitação mecânica (Agitador IKA RW20) à temperatura ambiente. Após o processo de precipitação, a solução era mantida sob agitação por 30 min. Em seguida a suspensão era envelhecida, em recipiente de polipropileno, em estufa a 65 °C por 18 horas.

A suspensão, após o envelhecimento, era filtrada e lavada com água deionizada fervente até que o filtrado atingisse o pH neutro. O material obtido era seco em estufa, a aproximadamente 110 °C, por uma noite, sendo então moído e peneirado até que o tamanho das partículas ficasse inferior a 300  $\mu\text{m}$ . Para a obtenção do óxido misto, o material do tipo hidrotalcita era calcinado em mufla a 450 °C, 5 °C/min, por 10 horas.

### 3.1.2 Zeólita Beta

A zeólita Beta era sintetizada como descrito por CARVALHO e CARDOSO (1997), substituindo a sílica fumê pela sílica amorfa extraída da cinza de casca de arroz. Utilizava-se também pseudoboemita e hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH, Aldrich, 35 %) como fonte de alumínio e direcionador de estrutura.

Para obtenção da sílica amorfa, inicialmente, a casca de arroz (INDUBER, Santa Maria – RS) era lavada e seca em estufa a 110 °C, para a remoção de contaminantes solúveis. Então, calcinava-se a casca de arroz em mufla a 500 °C, 10 °C/min, por 6 horas, para a remoção de compostos orgânicos. A seguir, a sílica era extraída da cinza como descrito por RAMLI e colaboradores (1996). Primeiramente, a cinza, moída e peneirada, era adicionada a uma solução 2 M de hidróxido de sódio quente e a mistura mantida sob agitação, a 90 °C, por 2 horas. Era utilizada a proporção de 34 g de cinza para cada litro de solução alcalina (COLPO, 2013). A solução de silicato de sódio obtida, era filtrada, para a remoção de sólidos insolúveis, e a sílica era precipitada pela adição lenta de ácido nítrico (Vetec P. A. 65 %) até pH de aproximadamente 6. O precipitado era filtrado e seco, em estufa a 110 °C por 24 horas. A sílica seca era moída e peneirada até tamanho de partícula inferior a 300 µm.

A pseudoboemita, fonte de alumínio, era obtida a partir da precipitação de solução de nitrato de alumínio nonahidratado (Vetec) em água deionizada pela adição de hidróxido de sódio até pH próximo a 9, e a agitação era mantida por mais trinta minutos. O sólido assim obtido era, então, filtrado e lavado com água deionizada até pH neutro, e, em seguida, seco em estufa a 110 °C durante a noite. O material seco era moído e peneirado até tamanho de partícula inferior a 300 µm.

A síntese hidrotérmica da zeólita Beta era realizada de acordo com a composição molar do gel de síntese de  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 12,5(\text{TEA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot 1000\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{HCl}$ . A cristalização estática era realizada sob pressão autógena a 140 °C, por 48 horas, em autoclaves de aço inox equipadas com copos de teflon de 30 mL. A zeólita na forma sódica (Na-β) era recuperada pela adição de solução saturada de nitrato de sódio fervente, seguida de centrifugação, a 1200 rpm por 10 min. O procedimento de centrifugação era repetido substituindo-se o sobrenadante por água deionizada e álcool etílico, para a lavagem do precipitado, até pH neutro. O precipitado era removido dos tubos de centrifugação com etanol e seco em estufa a 80 °C durante a noite. A zeólita beta obtida era calcinada em mufla a 560 °C, 5 °C/min, por 8 horas, para a remoção completa do direcionador orgânico.

A forma ácida da zeólita beta (H- $\beta$ ) era obtida a partir da troca iônica realizada na zeólita na forma sódica precursora. A Na- $\beta$  era mantida em contato com solução 1 M de nitrato de amônio, sob agitação por 4 horas a 70 °C. Em seguida, era utilizado um procedimento de centrifugação idêntico ao usado após a síntese da zeólita e o material obtido era secado a 80 °C durante a noite. A amostra resultante era novamente calcinada nas mesmas condições descritas anteriormente para a decomposição do íon amônio.

### 3.1.3 Caracterização

A composição química do material do tipo hidrotalcita era determinada por espectrofotometria de absorção atômica por chama, em equipamento 200 Series AA (Agilent Technologies), com chama de acetileno/ar sintético, para cobre, zinco e sódio (por emissão atômica), e acetileno/N<sub>2</sub>O, para alumínio. As amostras eram dissolvidas em ácido nítrico e posteriormente diluídas com água deionizada para a adequação à faixa de detecção da técnica.

As estruturas cristalinas dos catalisadores eram identificadas por difração de raios-X, em um difratômetro de raios-X Rigaku modelo Miniflex, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ) e fonte de energia com 30 kV e 10 mA. Os difratogramas eram obtidos em ângulos entre 5 e 80° com passo de 0,02° por 0,3 s.

A adsorção/dessorção estática de N<sub>2</sub> a 77 K era utilizada para análise das propriedades texturais dos catalisadores, em equipamento ASAP 2020 (Micromeritics). Para a área específica, utilizava-se o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). As amostras eram tratadas *in situ*, sob vácuo, a 250 °C, para remoção de umidade e impurezas das superfícies dos catalisadores.

As análises de absorção no infravermelho eram realizadas em um espectrofotômetro IRPrestige-21 com Transformada de Fourier (Shimadzu), com resolução 2.0 e com 30 varreduras. A análise dos efeitos de calcinação *in situ* do material do tipo hidrotalcita de Cu/Zn/Al era realizada com acessório Drift Pike Diffus IR, com compartimento Heat Chamber, adotando-se intervalos de 15 min entre as análises nas diferentes temperaturas.

## 3.1.4 Testes catalíticos

Os testes catalíticos eram realizados em unidade de reação em leito fixo com fluxo contínuo, Figura 3.1, em linha com um cromatógrafo a gás. A unidade era constituída de forno (Sanchis) equipado com termopar do tipo K, com controle digital de temperatura (Novus, N1200) e reator de vidro em formato de “U” com diâmetro interno de 4 mm. A vazão dos gases era mantida fixa com o auxílio de controladores de vazão mássica, *Mass-Flow<sup>®</sup> Controller MKS*. As linhas de alimentação de reagentes e de saída de produtos do reator eram aquecidas a 120 °C, com controle de temperatura (Novus, N480D), para evitar condensação. Os reagentes e produtos da reação eram analisados por cromatografia gasosa, Shimadzu (GC-17A) equipado com coluna capilar HP-PLOT-Q (Agilent Technologies) com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,20 µm de espessura de fase estacionária (poliestireno-divinilbenzeno) e com detector tipo ionização em chama (FID). Nitrogênio (Air Liquide, 99,999 %) era utilizado como gás de arraste. Hidrogênio (White Martins, 5.0) e uma mistura de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> (White Martins, H<sub>2</sub> 9,985 %) também eram utilizados nas reações de hidrogenação.

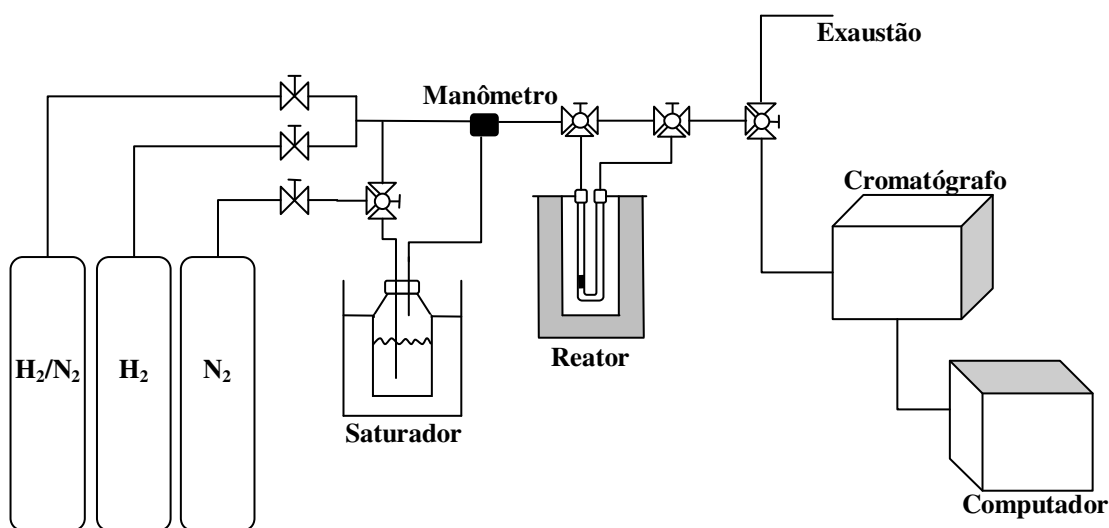


Figura 3.1 – Desenho esquemático da unidade de reação.

As frações molares dos compostos orgânicos presentes na saída do reator e na alimentação eram calculadas através da razão entre a área cromatográfica corrigida pelo fator resposta do composto e o somatório das áreas corrigidas de todos os compostos presentes na mistura. A correção das áreas era feita dividindo-se o valor da área do cromatograma pelo fator correspondente ao composto para detector do tipo FID (DIETZ, 1967).

Os reagentes, isopropanol (Synth, pureza  $\geq 99,5\%$ ) e acetona (Neon, pureza  $\geq 99,5\%$ ) eram alimentados através do borbulhamento de  $N_2$  em um saturador, contendo o reagente, mantido a temperatura controlada em banho termostaticado. A composição de alimentação dos reagentes era calculada pela estimativa da pressão de vapor ( $P^{vap}$ , bar) do solvente na temperatura do banho, assumindo-se que houvesse equilíbrio termodinâmico entre o banho, o saturador e o reagente, através da equação de Antoine, Equação 3.1, onde  $T$  corresponde à temperatura do banho, em  $^{\circ}C$ . As constantes  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  são relativas ao composto utilizado, Tabela 3.1. Calculada a pressão de vapor do reagente, e sabendo-se a pressão total do sistema, medida no manômetro na entrada do reator, era possível calcular a fração do reagente na fase gasosa. Fazia-se necessária a medida da pressão total do sistema, devido à queda de pressão causada pelo leito catalítico.

$$\log(P^{vap}) = C_1 - \frac{C_2}{T + C_3} \quad (3.1)$$

Tabela 3.1 – Constantes da equação de Antoine (POLING *et al.*, 2001).

Composto	$C_1$	$C_2$	$C_3$
Acetona	4,2184	1197,01	228,06
Isopropanol	5,2426	1580,92	219,61

As condições reacionais eram variadas de acordo com um planejamento experimental, adotando-se o planejamento mínimo fatorial a dois níveis com triplicata no ponto central. As vazões de nitrogênio, da mistura de hidrogênio e inerte e de hidrogênio puro eram variadas, além da temperatura do banho termostaticado e da razão mássica entre os catalisadores (no caso da produção direta de acetona a propeno). Os experimentos eram realizados em seis temperaturas de reação (130, 150, 160, 170, 180 e 200  $^{\circ}C$ ), com tempo de reação de 45 min em cada temperatura (tempo suficiente para que o estado estacionário fosse alcançado). Ao

final retornava-se a temperatura de 160°C para observar a possível desativação do catalisador. A vazão total de gases era medida na saída do reator e na alimentação, quando o reator era isolado pela válvula de "by-pass", através do uso de um bolhômetro.

#### ◆ Reações de Hidrogenação

Nos testes de hidrogenação, tanto para a produção de isopropanol quanto de propeno, o catalisador, óxido misto de Cu/Zn/Al ou mistura mecânica do óxido e de zeólita Beta, era seco previamente em mufla a 200 °C, 20 °C/min, por 2 horas, sendo resfriado em dessecador. Em seguida, 40 mg deste material eram acondicionados no reator sobre leito de lã de quartzo. A secagem prévia do material fez-se necessária devido ao material ser altamente higroscópico, o que causava a alta perda de carga do leito catalítico. O óxido misto era reduzido *in situ* sob fluxo de 10 mL/min de H<sub>2</sub> e 20 mL/min da mistura de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a 400 °C por uma hora, 10 °C/min. Após a redução, o reator era mantido sob fluxo de N<sub>2</sub> de 20 mL/min, durante a noite para resfriamento. Após a estabilização da alimentação, realizada inicialmente pela saturação das linhas com reagentes em vazão cinco vezes superior à desejada, que era reduzida gradualmente até àquela necessária para o experimento.

Em todos os experimentos de hidrogenação de acetona a isopropanol a vazão de N<sub>2</sub> borbulhada no saturador era mantida em 12 mL/min. As demais variáveis operacionais eram fixadas de acordo com o planejamento experimental, Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Planejamento experimental para hidrogenação de acetona.

Experimento	Temperatura do saturador (°C)	Vazão de H <sub>2</sub> (mL/min)	Vazão de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (mL/min)
A1	20 (1)	40 (1)	23 (1)
A2	10 (-1)	23 (-1)	23 (1)
A3	20 (1)	23 (-1)	0 (-1)
A4	10 (-1)	40 (1)	0 (-1)
A5	15 (0)	31,5 (0)	11,5 (0)
A6	15 (0)	31,5 (0)	11,5 (0)
A7	15 (0)	31,5 (0)	11,5 (0)

(Valor normalizado das variáveis)



◆ Desidratação

Nos experimentos de desidratação de isopropanol eram utilizados 10 mg de zeólita H- $\beta$  como catalisador, variando-se a vazão de inerte e a temperatura do banho, Tabela 3.3. Para garantir que o catalisador estava seco no início da reação, a zeólita era seca *in situ* a 200 °C, sob fluxo de 30 mL/min de N<sub>2</sub>, durante a noite. A estabilização da concentração do reagente na alimentação era garantida pela mesma metodologia empregada na reação de hidrogenação, como descrito anteriormente.

Tabela 3.3 – Planejamento experimental para desidratação de isopropanol.

Experimento	Temperatura do saturador (°C)	Vazão de N <sub>2</sub> (mL/min)
B1	10 (-1)	35 (-1)
B2	10 (-1)	75 (1)
B3	20 (-1)	35 (-1)
B4	20 (-1)	75 (1)
B5	15 (0)	55 (0)
B6	15 (0)	55 (0)
B7	15 (0)	55 (0)

(Valor normalizado das variáveis)

◆ Produção direta de propeno a partir de acetona

Nos experimentos de produção de propeno a partir de acetona foram utilizados 40 mg de mistura mecânica dos catalisadores, previamente secos como descrito anteriormente. A redução do óxido misto era realizada da mesma forma descrita para a hidrogenação. Em todos os experimentos a vazão de N<sub>2</sub> borbulhada no saturador era mantida em 12 mL/min. As demais variáveis operacionais eram fixadas de acordo com o planejamento experimental, Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Planejamento experimental para produção de propeno a partir da acetona.

Experimento	Temperatura do saturador (°C)	$m_{\text{HDL}}/m_{\text{H-}\beta}$ *	Vazão de H <sub>2</sub> (mL/min)	Vazão de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (mL/min)
C1	10 (-1)	4 (-1)	40 (1)	23 (1)
C2	10 (-1)	6 (1)	23 (-1)	23 (1)
C3	20 (1)	6 (1)	40 (1)	23 (1)
C4	10 (-1)	4 (-1)	23 (-1)	0 (-1)
C5	10 (-1)	6 (1)	40 (1)	0 (-1)
C6	20 (1)	4 (-1)	23 (-1)	23 (1)
C7	20 (1)	4 (-1)	40 (1)	0 (-1)
C8	20 (1)	6 (1)	23 (-1)	0 (-1)
C9	15 (0)	5 (0)	31,5 (0)	11,5 (0)
C10	15 (0)	5 (0)	31,5 (0)	11,5 (0)
C11	15 (0)	5 (0)	31,5 (0)	11,5 (0)

\*Razão entre massa de catalisador de Cu/Zn/Al derivado de hidrotalcita (HDL) e massa de catalisador zeólita H- $\beta$ , na mistura mecânica.

(Valor normalizado das variáveis)

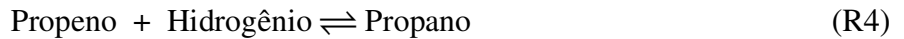
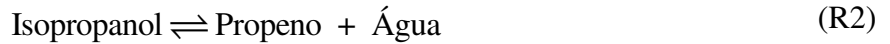
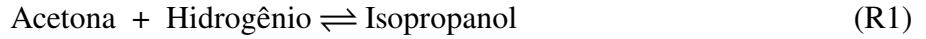
### 3.2 Modelagem e estimação de parâmetros

Para avaliar o equilíbrio químico das reações, eram calculadas as composições molares considerando-se as reações químicas envolvidas na produção de propeno a partir de acetona. A partir dos dados experimentais, estimaram-se os parâmetros cinéticos das reações de produção de propeno a partir de acetona e avaliou-se a discriminação entre diferentes mecanismos cinéticos propostos. Algumas hipóteses foram formuladas, sendo que a adequação dos modelos aos resultados experimentais foi analisada através de técnicas estatísticas.

#### 3.2.1 Equilíbrio químico

A composição de equilíbrio é de fundamental importância para que se entendam os limites termodinâmicos das reações químicas, permitindo estabelecer o grau máximo de avanço atingido pelo sistema reacional. Neste caso, foram consideradas quatro reações envolvidas no sistema reacional: hidrogenação de acetona (R1), desidratação de isopropanol a

propeno (R2), desidratação de isopropanol formando éter di-isopropílico (R3) e hidrogenação de propeno a propano (R4).



A constante de equilíbrio ( $K_{eq,Ri}$ ) pode ser calculada através da Equação 3.2 (KORETSKY, 2007), onde  $\Delta G_R^0$  representa a energia livre de Gibbs da reação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura de reação. É importante ressaltar que, uma vez estabelecida à estequiometria, o lado direito da Equação 3.2 é dependente apenas da temperatura de reação.

A energia de Gibbs padrão de reação era calculada a partir da equação de Gibbs, Equação 3.3, em função da variação de entalpia padrão de reação ( $\Delta H_R^0$ ) e da variação de entropia padrão de reação ( $\Delta S_R^0$ ), que são obtidas em uma temperatura de referência ( $T_{ref}$ ) e são corrigidas para a temperatura de reação, Equações 3.4 e 3.5. A variação de entropia padrão de reação na temperatura de referência ( $\Delta S_{R_{Tref}}^0$ ) é obtida a partir de dados tabelados de energia de Gibbs padrão de reação e de variação de entalpia padrão de reação, Equação 3.6. Cabe ressaltar que a variação das propriedades ( $Y = G, H, S$  e  $C_p$ ) é calculada a partir das propriedades padrão dos compostos e de seus coeficientes estequiométricos na reação ( $\nu_j$ ), Equação 3.7. Além disso, a capacidade calorífica ( $C_p$ ) molar dos compostos é também função da temperatura, Equação 3.8. Os coeficientes para o cálculo da capacidade calorífica e demais propriedades padrões estão na Tabela A1, no apêndice.

$$K_{eq,Ri} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right) \quad (3.2)$$

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \cdot \Delta S_R^0 \quad (3.3)$$

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{R_{Tref}}^0 + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p dT \quad (3.4)$$

$$\Delta S_R^0 = \Delta S_{R_{ref}}^0 + \int_{T_{ref}}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \quad (3.5)$$

$$\Delta S_{R_{ref}}^0 = \frac{\Delta H_{R_{ref}}^0 - \Delta G_{R_{ref}}^0}{T_{ref}} \quad (3.6)$$

$$\Delta Y_{R_{ref}}^0 = \sum_j v_j Y_{j_{ref}} \quad (3.7)$$

$$C_{Pj} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 \quad (3.8)$$

Sabe-se que a constante de equilíbrio da reação  $i$  ( $K_{eq,Ri}$ ) é definida como o produto das atividades dos componentes  $j$  elevados a seus respectivos coeficientes estequiométricos ( $v_{ij}$ ) na reação  $i$ , Equação 3.9. Para reações em fase gasosa podem ser empregadas as fugacidades ( $f_j$ ) ao invés das atividades. Em sistemas com comportamento de gás ideal, a pressão constante, pode-se ainda usar o produto das pressões parciais ou o produto das frações molares ( $x_j$ ) com a pressão total  $P$  elevada a  $\Delta v$  que é a variação estequiométrica do número de mols da reação, Equação 3.12, lembrando que a fração molar é a razão entre o número de mol do composto  $j$  e o número total de mol na mistura reacional.

$$K_{eq,Ri} = \prod_j a_j^{v_{ij}} = \prod_j f_j^{v_{ij}} = \prod_j p_j^{v_{ij}} = P^{\Delta v} \prod_j x_j^{v_{ij}} \quad (3.9)$$

Utilizando o conceito de extensão, ou avanço, da reação ( $\xi$ ) pode-se calcular o número de mols de cada composto no equilíbrio resolvendo uma equação algébrica ou um sistema de equações algébricas, em sistemas de mais de uma reação. O número de mols do composto  $j$  no equilíbrio ( $n_j$ ) é calculado somando-se ao número de mols desse composto na alimentação ( $n_{j0}$ ) as extensões das reações ( $\xi_i$ ) em que este está envolvido, multiplicadas pelos coeficientes estequiométricos ( $v_{ij}$ ), Equação 3.10. Assim como o número total de mols no equilíbrio ( $n_{Total}$ ) é dado pelo número total de mols na alimentação ( $n_{Total,0}$ ) acrescido pelo somatório da variação estequiométrica do número de mols da reação multiplicada pelo avanço da reação, Equação 3.11.

$$n_j = n_{j0} + \sum_i v_{ij} \xi_i \quad (3.10)$$

$$n_{Total} = n_{Total,0} + \sum_i \Delta v_i \xi_i \quad (3.11)$$

$$\Delta v_i = \sum_i v_{ij} \quad (3.12)$$

Substituindo o número de mol de cada composto e o número de mol total na equação da constante de equilíbrio, é gerado um sistema de equações algébricas, cuja solução resulta no grau de avanço de cada reação, que permite o cálculo da composição de equilíbrio em cada temperatura. Esta metodologia foi descrita para as três diferentes condições de alimentação e de sistema reacional no Apêndice A.

As equações algébricas e os sistemas de equações foram resolvidos numericamente utilizando o método de Newton-Raphson (PINTO e LAGE, 2001).

### 3.2.2 Modelo do reator

O sistema reacional foi representado por modelos típicos de reator tubular com fluxo empistonado (PFR), assumindo que na extensão do leito catalítico, devido à vazão empregada, o fluxo de reagentes era distribuído uniformemente na seção transversal do leito. As vazões molares dos compostos ( $F_j$ ) ao longo do leito catalítico, onde a massa de catalisador pode ser descrita como o tamanho adimensional  $\eta$  do reator, que varia de 0 a 1, são calculadas pelas velocidades de reação dos compostos multiplicadas pela massa total ( $w_t$ ) de catalisador, Equação 3.13. As velocidades de reação de cada composto ( $R_j$ ), Equação 3.14 e Tabela 3.5, são funções da quantidade relativa de cada catalisador, sendo  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  e  $r_4$  as taxas de reação para as reações R1, R2, R3 e R4 (seção 3.2.1), respectivamente, e  $x_{w,HDL}$  e  $x_{w,H\beta}$  as frações de óxido misto e zeólita Beta, na mistura dos catalisadores. Uma vez que as reações R1 e R4 são reações de hidrogenação que ocorrem em sítios metálicos do catalisador derivado de composto tipo hidrotalcita; enquanto, as reações R2 e R3 de desidratação ocorrem em sítios ácidos da zeólita Beta.

$$\frac{dF_j}{d\eta} = w_t R_j \quad (j = 1 \dots NC) \quad (3.13)$$

$$R_j = x_{w,HDL} (v_{1j} r_1 + v_{4j} r_4) + x_{w,H\beta} (v_{2j} r_2 + v_{3j} r_3) \quad (3.14)$$

O modelo do reator composto por um sistema de equações idênticas à Equação 3.13 foi resolvido numericamente com o auxílio da rotina DASSL (PETZOLD, 1989) (*Backward Differentiation Formula*).

Tabela 3.5 – Taxas de reação por componente.

Composto	Taxa de reação do composto
Acetona	$R_{acet} = -x_{w,HDL} r_1$
Isopropanol	$R_{isop} = x_{w,HDL} r_1 - x_{w,H\beta} r_2 - 2x_{w,H\beta} r_3$
Propeno	$R_{prope} = x_{w,H\beta} r_2 - x_{w,HDL} r_4$
Éter	$R_{eter} = x_{w,H\beta} r_3$
Propano	$R_{propa} = x_{w,HDL} r_4$
Hidrogênio	$R_{isop} = -x_{w,HDL} r_1 - x_{w,HDL} r_4$
Água	$R_{H_2O} = x_{w,H\beta} r_2 + x_{w,H\beta} r_3$

Nos sistemas reacionais apenas com catalisador metálico ( $x_{w,HDL} = 1$ ), foi considerada que ocorria apenas a reação R1. Nos sistemas com apenas zeólita Beta ( $x_{w,H\beta} = 1$ ), consideraram-se apenas as reações R2 e R3. Nos sistemas com mistura dos dois catalisadores, foram consideradas as 4 reações simultaneamente.

### 3.2.3 Modelo Pseudo-Homogêneo

As taxas de reação foram definidas de acordo com as hipóteses adotadas para os mecanismos de reação. Inicialmente considerou-se que a produção de propeno a partir de acetona, apesar da presença de catalisadores heterogêneos, seguia o comportamento de reações homogêneas. O modelo resultante dessa hipótese é chamado de pseudo-homogêneo. Considerando as reações R1, R2, R3 e R4, as taxas de reação ( $r_i$ ) para estas reações são apresentadas nas Equações 3.15-3.18 para o modelo pseudo-homogêneo.  $P_j$  é a pressão parcial do composto  $j$  no meio reacional, calculada pela multiplicação da pressão total do sistema com a fração molar do composto na fase gasosa.

$$r_1 = k_1 \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right) \quad (3.15)$$

$$r_2 = k_2 \left( P_{isop} - \frac{P_{prope} P_{H_2O}}{K_{eq,R2}} \right) \quad (3.16)$$

$$r_3 = k_3 \left( P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,R3}} \right) \quad (3.17)$$

$$r_4 = k_4 \left( P_{prope} P_{H_2} - \frac{P_{propa}}{K_{eq,R4}} \right) \quad (3.18)$$

As constantes cinéticas ( $k_i$ ) são funções da temperatura de reação, determinadas pela Equação de Arrhenius reparametrizada, Equação 3.19, descrita por SCHWAAB e PINTO (2007), sendo  $\ln(k_{i,m}^{T_{ref}})$  e  $\frac{E_{i,m}}{RT_{ref}}$  parâmetros cinéticos a ser estimados,  $T$  a temperatura de reação e  $T_{ref}$  uma temperatura de referência (neste trabalho foi usado o valor de 160 °C). A reação global é  $i$  e a etapa considerada limitante da velocidade de reação é representada por  $m$ , nos casos dos modelos de cinética heterogênea.

$$k_{i,m} = \exp \left[ \ln(k_{i,m}^{T_{ref}}) + \frac{E_{i,m}}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (3.19)$$

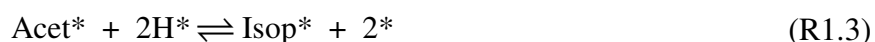
### 3.2.4 Mecanismos Heterogêneos

As velocidades de reação ( $r_i$ ) podem ser obtidas a partir dos mecanismos envolvidos nas reações heterogêneas, através do método de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Foram propostos mecanismos cinéticos para as reações de hidrogenação sobre sítio metálico e desidratação sobre sítio ácido. No Apêndice B encontram-se descritas detalhadamente as formulações dos modelos cinéticos de reação.

♦ Hidrogenação de acetona a isopropanol



O mecanismo da hidrogenação da acetona formando isopropanol, reação R1, foi descrito por quatro etapas elementares, R1.1-R1.4, conforme descrito em alguns trabalhos da literatura (CHANG *et al.*, 2000; SEN e VANNICE, 1988; LEMCOFF, 1977). A primeira etapa consiste na quimissorção dissociativa do hidrogênio sobre o sítio de cobre (\*), paralelamente ocorre a adsorção da acetona nos mesmos sítios metálicos. A reação de superfície formando o isopropanol pode ocorrer de duas maneiras, em uma única etapa (R1.3) ou em duas etapas (R1.3a e R1.3b). A quarta etapa consiste na dessorção do isopropanol formado (R1.4). Nas reações R1.1-R1.4, \* representa um sítio ativo livre do catalisador e H\*, Acet\*, AcetH\* e Isop\* representam as espécies adsorvidas. Foi admitido que há apenas um tipo de sítio ativo no catalisador e que a adsorção dos compostos ocorre de maneira competitiva.



A partir destas etapas de reação, foram formulados diferentes modelos cinéticos para a velocidade de hidrogenação da acetona, cada qual considerando uma etapa determinante da velocidade (“*Rate Determinant Step*”, rds) de reação distinta, enquanto as demais etapas estariam em equilíbrio. Os modelos formulados para a velocidade de reação ( $r_1$ ) e as respectivas etapas consideradas como determinantes estão na Tabela 3.6.

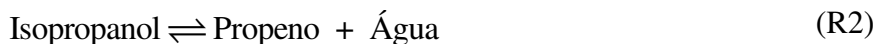


Tabela 3.6 – Modelos para reação de hidrogenação.

Modelo	Hipótese	Velocidade de reação ( $r_1$ )
H1	Pseudo-homogêneo	Equação 3.15
H2	rds: etapa (R1.3)	$r_1 = \frac{k_{1.3} K_{1.1} K_{1.2} \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_{1.2} P_{H_2}} + K_{1.1} P_{acet} + K_{1.4} P_{isop} \right)^3}$
H3	rds: etapa (R1.3a)	$r_1 = \frac{k_{1.3a} \sqrt{K_{1.2}} K_{1.1} \left( P_{acet} \sqrt{P_{H_2}} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1} \sqrt{P_{H_2}}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_{1.2} P_{H_2}} + K_{1.1} P_{acet} + \frac{K_{1.4} P_{isop}}{\left( K_{1.3b} \sqrt{K_{1.2} P_{H_2}} \right)} + K_{1.4} P_{isop} \right)^2}$
H4	rds: etapa (R1.3b)	$r_1 = \frac{k_{1.3b} K_{1.1} K_{1.2} K_{1.3a} \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_{1.2} P_{H_2}} + K_{1.1} P_{acet} + K_{1.1} K_{1.3a} P_{acet} \sqrt{K_{1.2} P_{H_2}} + K_{1.4} P_{isop} \right)^2}$
H5	rds: etapa (R1.1)	$r_1 = \frac{k_{1.1} \left( P_{acet} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1} P_{H_2}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_{1.2} P_{H_2}} + \frac{K_{1.4} P_{isop}}{K_{1.2} K_{1.3} P_{H_2}} + K_{1.4} P_{isop} \right)}$
H6	rds: etapa (R1.2)	$r_1 = \frac{k_{1.2} \left( P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1} P_{acet}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{\left( \frac{K_{1.4} P_{isop}}{K_{1.1} K_{1.3} P_{acet}} \right)} + K_{1.1} P_{acet} + K_{1.4} P_{isop} \right)^2}$

$K_{i,n}$  = constante de equilíbrio da etapa  $n$  da reação global  $i$ .

♦ Desidratação de isopropanol



O mecanismo da desidratação de isopropanol formando propeno, reação R2, foi descrito por três etapas elementares, assim como o mecanismo de formação de éter diisopropílico, reação R3. As etapas são a adsorção de isopropanol no sítio ácido (\*) da zeólita

Beta, R2.1, seguida das etapas de reação superficial formando propeno (R2.2) e éter (R3.2a ou R3.2b) e finalmente a dessorção dos produtos, propeno (R2.3) e éter (R3.3).

No caso da desidratação foram consideradas duas hipóteses, a primeira admitindo que a água formada não tenha afinidade com a superfície do catalisador, mantendo-se na fase gasosa, e a segunda considerando a adsorção desta nos sítios da zeólita Beta, R2.4. Para a formulação dos modelos considerou-se que há apenas um tipo de sítio ácido na zeólita Beta e que os compostos adsorvem de maneira competitiva.



Foram propostos quatro modelos cinéticos para a desidratação de isopropanol a propeno ( $r_2$ ) e a éter ( $r_3$ ) com base no mecanismo, considerando ou não a adsorção da água e adotando diferentes etapas como etapa determinante da velocidade de reação (rds), Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Modelos para reação de desidratação

Modelo	Hipótese	Velocidade de reação ( $r_2$ ) e ( $r_3$ )
D1	Pseudo-homogêneo	Equações 3.16 e 3.17
D2	rds: etapas (R2.2) e (R3.2a) Não há adsorção da água	$r_2 = \frac{k_{2.2} K_{2.1} \left( P_{isop} - \frac{P_{prope} P_{H_2O}}{K_{eq,R2}} \right)}{\left( 1 + K_{2.1} P_{isop} + K_{2.3} P_{prope} + K_{3.3} P_{eter} \right)}$ $r_3 = \frac{k_{3.2a} K_{2.1} \left( K_{2.1} P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,R3}} \right)}{\left( 1 + K_{2.1} P_{isop} + K_{2.3} P_{prope} + K_{3.3} P_{eter} \right)^2}$

Tabela 3.7 – Continuação

		$r_2 = \text{idem D2}$
D3	rds: etapas (R2.2) e (R3.2b) Não há adsorção da água	$r_3 = \frac{k_{3,2b} K_{2,1} \left( P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,R3}} \right)}{\left( 1 + K_{2,1} P_{isop} + K_{2,3} P_{prope} + K_{3,3} P_{eter} \right)}$
D4	rds: etapas (R2.2) e (R3.2a) Há adsorção da água	$r_2 = \frac{k_{2,2} K_{2,1} \left( P_{isop} - \frac{P_{prope} P_{H_2O}}{K_{eq,R2}} \right)}{\left( 1 + K_{2,1} P_{isop} + K_{2,3} P_{prope} + K_{3,3} P_{eter} + K_{2,4} P_{H_2O} \right)}$ $r_3 = \frac{k_{3,2a} K_{2,1} \left( K_{2,1} P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,R3}} \right)}{\left( 1 + K_{2,1} P_{isop} + K_{2,3} P_{prope} + K_{3,3} P_{eter} + K_{2,4} P_{H_2O} \right)^2}$
		$r_2 = \text{idem D4}$
D5	rds: etapas (R2.2) e (R3.2b) Há adsorção da água	$r_3 = \frac{k_{3,2b} K_{2,1} \left( P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,R3}} \right)}{\left( 1 + K_{2,1} P_{isop} + K_{2,3} P_{prope} + K_{3,3} P_{eter} + K_{2,4} P_{H_2O} \right)}$

$K_{i,n}$  = constante de equilíbrio da etapa  $n$  da reação global  $i$ .

◆ Produção de propeno a partir de acetona



Quando as reações de hidrogenação e desidratação ocorrem simultaneamente na presença dos dois catalisadores, óxido misto de Cu/Zn/Al e zeólita Beta, no processo de produção de propeno a partir da acetona devem-se considerar as quatro reações (R1, R2, R3 e R4), com todas as suas etapas intermediárias de adsorção, dessorção e reação de superfície, totalizando 12 etapas intermediárias distintas, Figura 3.3. A mistura de catalisadores com diferentes funcionalidades possibilitou a presença de dois tipos de sítios ativos distintos no meio reacional; metálicos (\*<sub>M</sub>) do óxido misto e ácidos (\*<sub>A</sub>) da zeólita Beta.

A reação R4, que ocorre no sítio metálico, foi incluída com suas respectivas etapas de adsorção, de propeno (R4.1) e dissociativa de hidrogênio (R1.2), e dessorção de propano (R4.4), além da etapa de reação na superfície (R4.3). Esta reação ocorre apenas quando há a presença de propeno e do catalisador de cobre, o que não acontece na reação hidrogenação da acetona a isopropanol, em que há o sítio metálico, mas não há propeno, nem na reação de desidratação de isopropanol, pois apesar de haver propeno, encontram-se apenas sítios ácidos.

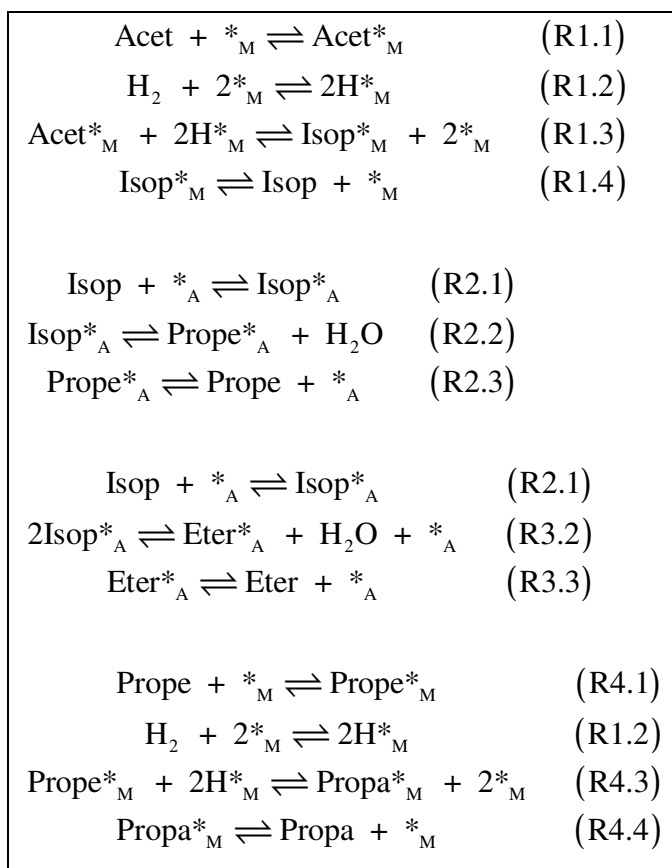


Figura 3.3 – Mecanismo para produção de propeno a partir de acetona.

Devido à complexidade do mecanismo, apenas um modelo foi utilizado para a modelagem dos dados experimentais, além da hipótese de reação pseudo-homogênea (HD1). As taxas ( $r_1$ ), ( $r_2$ ), ( $r_3$ ) e ( $r_4$ ) foram formuladas considerando etapas determinantes de velocidade as reações intermediárias (R1.3), (R2.2), (R3.2a) e (R4.3) e compõe o modelo HD2.

$$r_1 = \frac{k_{1.3} K_{1.1} K_{1.2} \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right)}{\left( 1 + K_{1.1} P_{acet} + \sqrt{K_{1.2} P_{H_2}} + K_{1.4} P_{isop} + K_{4.1} P_{prope} + K_{4.4} P_{propa} \right)^3} \quad (3.20)$$

$$r_2 = \frac{k_{2.2} K_{2.1} \left( P_{isop} - \frac{P_{prope} P_{H_2O}}{K_{eq,R2}} \right)}{1 + K_{2.1} P_{isop} + K_{2.3} P_{prope} + K_{3.3} P_{eter}} \quad (3.21)$$

$$r_3 = \frac{k_{3.2} K_{2.1} \left( K_{2.1} P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,R3}} \right)}{\left( 1 + K_{2.1} P_{isop} + K_{2.3} P_{prope} + K_{3.3} P_{eter} \right)^2} \quad (3.22)$$

$$r_4 = \frac{k_{4.3} K_{4.1} K_{1.2} \left( P_{prope} P_{H_2} - \frac{P_{propa}}{K_{eq,R4}} \right)}{\left( 1 + K_{1.1} P_{acet} + \sqrt{K_{1.2} P_{H_2}} + K_{1.4} P_{isop} + K_{4.1} P_{prope} + K_{4.4} P_{propa} \right)^3} \quad (3.23)$$

### 3.2.5 Estimação de parâmetros

Os modelos propostos foram ajustados aos dados experimentais, frações molares dos compostos na fase orgânica, os parâmetros cinéticos estimados foram as constantes cinéticas na forma da equação de Arrhenius, Equação 3.19, e as constantes de equilíbrio das etapas intermediárias ( $K_{i,n}$ ), quando não se usou o modelo cinético pseudo-homogêneo. As constantes de equilíbrio são funções da temperatura, assim como as constantes cinéticas, e variam conforme a equação de van't Hoff reparametrizada, Equação 3.24. É importante ressaltar que, na estimação de parâmetros, os valores das constantes de equilíbrio das reações globais (R1), (R2), (R3) e (R4) são calculados através da Equação 3.2, sendo estimadas apenas as constantes de equilíbrio das etapas intermediárias.

$$K_{i,n} = \exp \left[ \ln \left( K_{i,n}^{T_{ref}} \right) + \frac{\Delta H_{i,n}}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (3.24)$$

A estimação dos parâmetros foi realizada através da minimização da função objetivo de mínimos quadrados, com o uso de um algoritmo híbrido de otimização composto pelo

método do Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995; SCHWAAB *et al.*, 2008), sendo a melhor solução encontrada utilizada como estimativa inicial para um método do tipo Gauss-Newton (NORONHA *et al.*, 1993).

A região de confiança é, segundo SCHWAAB e PINTO (2007a), aquela região do espaço de variáveis que concentra uma probabilidade  $p$  das possíveis flutuações observáveis do problema. A região de confiança possui forma elíptica quando os parâmetros seguem a distribuição normal, o que só é rigorosamente verdadeiro quando os dados experimentais possuem distribuição normal e o modelo é linear. Os limites inferior e superior dos parâmetros, assim como o desvio padrão (*DesvPad*), são calculados com base na aproximação elíptica da região de confiança. O limite inferior dos parâmetros é calculado conforme a Equação 3.25, onde  $t_{95\%,GL}$ , é o valor da distribuição  $t$  de Student com 95 % de confiança e  $GL$  o número de graus de liberdade, calculado pelo produto dos números de experimentos ( $NE$ ) e variáveis dependentes ( $NV$ ) subtraindo-se o número de parâmetros ( $NP$ ). O limite superior é calculado como na Equação 3.26.

$$Lim_{inf} = \text{Parâmetro} - \text{DesvPad} \left( t_{95\%,GL} \right) \quad (3.25)$$

$$Lim_{sup} = \text{Parâmetro} + \text{DesvPad} \left( t_{95\%,GL} \right) \quad (3.26)$$

Como a hipótese da região de confiança dos parâmetros ser elíptica é rigorosamente verdadeira apenas em algumas situações, a região de confiança foi estimada através do método numérico Enxame de Partículas. Nesse caso, são considerados integrantes da região de confiança todos os conjuntos de parâmetros que possibilitem a obtenção de um somatório de mínimos quadrados ponderados (Função Objetivo) menores que a função crítica ( $F_c$ ) (SCHWAAB e PINTO, 2007a). Na Equação 3.27  $NP$  é o número de parâmetros do modelo e  $F_{NP,GL}^\alpha$  é a função de Fischer, com 95 % de confiança.

$$F_c = F_{obj} \left( 1 + \frac{NP}{GL} F_{NP,GL}^\alpha \right) \quad (3.27)$$

A qualidade do ajuste pode ser indicada pelo valor da Função Objetivo ( $F_{obj}$ ), que é a métrica da distância entre os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais. A comparação entre modelos com número diferente de parâmetros pode ser feita através da

variância do modelo ( $\sigma_{\text{mod}}^2$ ), Equação 3.28, que pondera a função objetivo pelo número de graus de liberdade.

$$\sigma_{\text{mod}}^2 = \frac{F_{\text{obj}}}{(NV.NE - NP)} = \frac{F_{\text{obj}}}{GL} \quad (3.28)$$

Na estimação dos parâmetros dos modelos dos três casos avaliados (hidrogenação, desidratação e hidrogenação e desidratação simultâneas) foi usado o mesmo procedimento. Foi realizada uma busca inicial com números altos de iterações e minimizações independentes utilizando os modelos completos, com todos os parâmetros, para encontrar-se o menor valor possível para a função objetivo de cada caso. Então, foram selecionados alguns modelos para uma avaliação mais detalhada, onde foram feitas estimações adicionando-se termos às equações de taxa de reação, partindo do modelo pseudo-homogêneo, composto apenas pela constante cinética, para a observação do efeito de cada constante de equilíbrio de adsorção no ajuste do modelo. Na Tabela 3.8 estão relacionados os modelos parciais do modelo cinético de hidrogenação H2, como exemplificação do procedimento adotado na estimação dos parâmetros e obtenção dos modelos simplificados.

Tabela 3.8 – Modelos parciais do modelo H2 de hidrogenação de acetona.

Modelo	Constantes adicionadas	Número de parâmetros	Equação da velocidade de reação ( $r_1$ )
H2.1	$k_{1,3}$	2	$r_1 = k_{1,3} \left( P_{\text{acet}} P_{H_2} - \frac{P_{\text{isop}}}{K_{\text{eq},R1}} \right)$
H2.2	$k_{1,3}$ e $K_{1,2}$	4	$r_1 = \frac{k_{1,3} K_{1,2} \left( P_{\text{acet}} P_{H_2} - \frac{P_{\text{isop}}}{K_{\text{eq},R1}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_{1,2} P_{H_2}} \right)^3}$
H2.3	$k_{1,3}$ e $K_{1,1}$	4	$r_1 = \frac{k_{1,3} K_{1,1} \left( P_{\text{acet}} P_{H_2} - \frac{P_{\text{isop}}}{K_{\text{eq},R1}} \right)}{\left( 1 + K_{1,1} P_{\text{acet}} \right)^3}$
H2.4	$k_{1,3}$ e $K_{1,4}$	4	$r_1 = \frac{k_{1,3} \left( P_{\text{acet}} P_{H_2} - \frac{P_{\text{isop}}}{K_{\text{eq},R1}} \right)}{\left( 1 + K_{1,4} P_{\text{isop}} \right)^3}$

Tabela 3.8 – Continuação

H2.5	$k_{1,3}; K_{1,1}$ e $K_{1,2}$	6	$r_1 = \frac{k_{1,3}K_{1,1}K_{1,2} \left( P_{acet}P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_{1,2}P_{H_2}} + K_{1,1}P_{acet} \right)^3}$
H2.6	$k_{1,3}; K_{1,2}$ e $K_{1,4}$	6	$r_1 = \frac{k_{1,3}K_{1,2} \left( P_{acet}P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_{1,2}P_{H_2}} + K_{1,4}P_{isop} \right)^3}$
H2.7	$k_{1,3}; K_{1,1}$ e $K_{1,4}$	6	$r_1 = \frac{k_{1,3}K_{1,1} \left( P_{acet}P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right)}{\left( 1 + K_{1,1}P_{acet} + K_{1,4}P_{isop} \right)^3}$
H2	$k_{1,3}; K_{1,1};$ $K_{1,2}$ e $K_{1,4}$	8	$r_1 = \frac{k_{1,3}K_{1,1}K_{1,2} \left( P_{acet}P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_{1,2}P_{H_2}} + K_{1,1}P_{acet} + K_{1,4}P_{isop} \right)^3}$

### 3.2.6 Simulação do efeito das variáveis operacionais

O efeito das variáveis operacionais foi analisado através de simulações utilizando os modelos cinéticos selecionados. Para tanto, foram escolhidas como variáveis operacionais a razão molar entre hidrogênio e acetona na alimentação ( $H_2/Acet$ ), a fração molar de reagente na alimentação ( $y_{acet,alim}$  ou  $y_{isop,alim}$ ), a velocidade mássica espacial por hora (*Weight Hourly Space Velocity*,  $WHSV$ , em (g de gás/g de catalisador)/h) e a fração mássica de catalisador derivado de hidróxido duplo lamelar ( $x_{w,HDL}$ ).

A vazão molar de reagente na alimentação foi fixada ( $F_{reag} = 4$  mmol/h) e as outras variáveis foram calculadas de acordo com as variáveis operacionais selecionadas para a análise. A vazão molar de alimentação de hidrogênio ( $F_{H_2}$ ) foi calculada a partir da vazão molar de acetona e da razão molar  $H_2/Acet$ , Equação 3.29. A vazão molar de nitrogênio ( $F_{N_2}$ ) foi calculada a partir da vazão e da fração molar de reagente na alimentação, Equação 3.30, subtraindo a vazão molar de hidrogênio na alimentação. A massa de catalisador ( $w_t$ ) foi ajustada de acordo com a velocidade espacial e a vazão mássica total de gases ( $\dot{m}_{gas}$ ), Equação 3.31. Os valores mínimo, intermediário e máximo escolhidos para as variáveis operacionais estão na Tabela 3.9.



$$F_{H_2} = F_{acet} (H_2/Acet) \quad (3.29)$$

$$F_{N_2} = F_{reag} (y_{reag,alim}^{-1} - 1) - F_{H_2} \quad (3.30)$$

$$w_t = \dot{m}_{gas} / WHSV \quad (3.31)$$

Tabela 3.9 – Valores mínimo, intermediário e máximo das variáveis operacionais.

Variável	Valor mínimo	Valor intermediário	Valor máximo
H <sub>2</sub> /Acet	10	20	30
y <sub>reag,alim</sub>	0,02	0,03	0,04
WHSV	Hidrog	25	105
	Desid	4000	6000
x <sub>w,HDL</sub>	0,80	0,83	0,86

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do óxido misto de Cu/Zn/Al

O óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de material do tipo hidrotalcita, sintetizado pelo método de coprecipitação com pH variável a partir de soluções de nitratos de metais adicionadas lentamente à solução de hidróxido e carbonato de sódio, foi caracterizado quanto à composição, por espectroscopia de absorção atômica, e propriedades estruturais, por difração de raios-X, e texturais, por adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K. Foi realizada ainda a análise de espectroscopia na região do infravermelho.

A concentração de metais presentes no material do tipo hidrotalcita foi determinada por espectroscopia de absorção (Cu, Zn e Al) e emissão atômica (Na). O sólido apresentou 7 % de cobre, 38 % de zinco e 10 % de alumínio. A concentração de sódio no material tipo hidrotalcita foi de apenas 0,06 % (m/m), valor inferior ao limite tolerável para a sua presença em catalisadores que é de 0,08 % em massa (LIMA *et al.*, 1998), indicando que a etapa de lavagem com água fervente foi eficiente para a remoção deste metal da estrutura do material.

Foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho para o hidróxido duplo lamelar precursor e para o óxido misto, Figura 4.1. A banda observada entre 3400 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração da ligação H-O das moléculas de água localizadas entre as camadas de hidróxidos da estrutura (FUENTES *et al.*, 2011). As bandas em 1368, 1060 e 870  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos ânions carbonato (FUENTES *et al.*, 2011). A redução de sua intensidade no óxido misto, especialmente na banda de maior frequência, é resultado do tratamento térmico a 450 °C ao qual o hidróxido duplo lamelar foi submetido. Já as bandas em menores frequências, na faixa de 400 a 800  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem às vibrações das ligações metal-oxigênio.

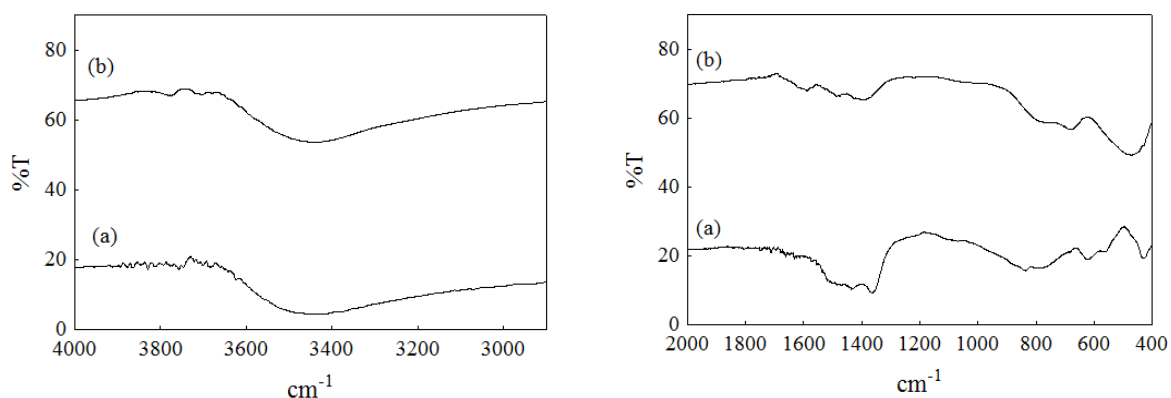


Figura 4.1 – Espectros de transmitância no infravermelho para (a) hidróxido duplo lamelar precursor e (b) óxido misto de Cu/Zn/Al.

Para observar as modificações que ocorrem no hidróxido duplo lamelar ao longo da etapa de calcinação, foi realizada espectroscopia de absorção no infravermelho durante o tratamento térmico *in situ* sob fluxo constante de nitrogênio, sendo os espectros de absorção obtidos em intervalos de 50 °C, entre 50 e 450 °C. Na Figura 4.2 observa-se a redução na absorbância entre 3400 e 3600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente às moléculas de água interlamelares. Esse resultado mostra a remoção das moléculas de água localizadas entre as lamelas da estrutura do tipo hidrotalcita.

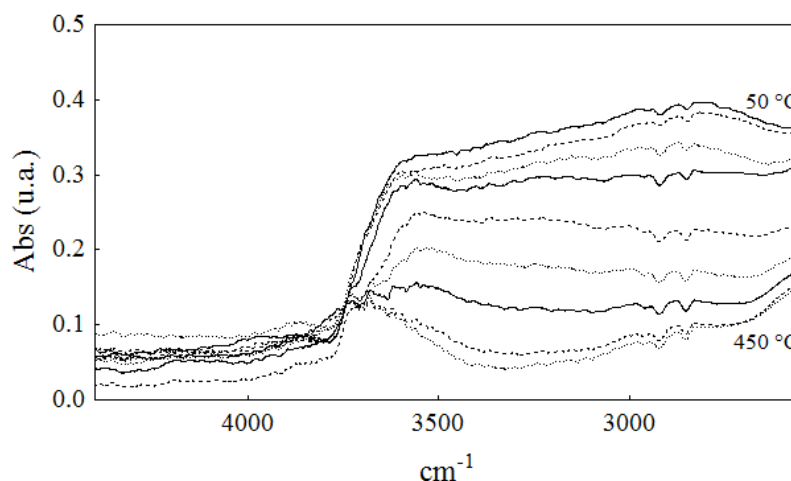


Figura 4.2 – Espectro de infravermelho acompanhando a calcinação *in situ* do hidróxido duplo lamelar para formação do óxido misto.

As estruturas cristalinas do hidróxido duplo lamelar precursor e do óxido misto de Cu/Zn/Al foram caracterizadas por difração de raios-X, Figuras 4.3 e 4.4. As reflexões características dos compostos do tipo hidrotalcita de cobre, nos ângulos de  $11,7^\circ$ ,  $23,6^\circ$ ,  $34,7^\circ$ ,  $39,1^\circ$ ,  $46,3^\circ$ ,  $60,2^\circ$  e  $61,8^\circ$  (SOUZA *et al.*, 2008), estão presentes, mostrando que houve a formação da estrutura do hidróxido duplo lamelar. No perfil de difração do óxido misto podem-se verificar a formação das fases CuO e ZnO, além de  $ZnAlO_4$ , presente em menor quantidade.

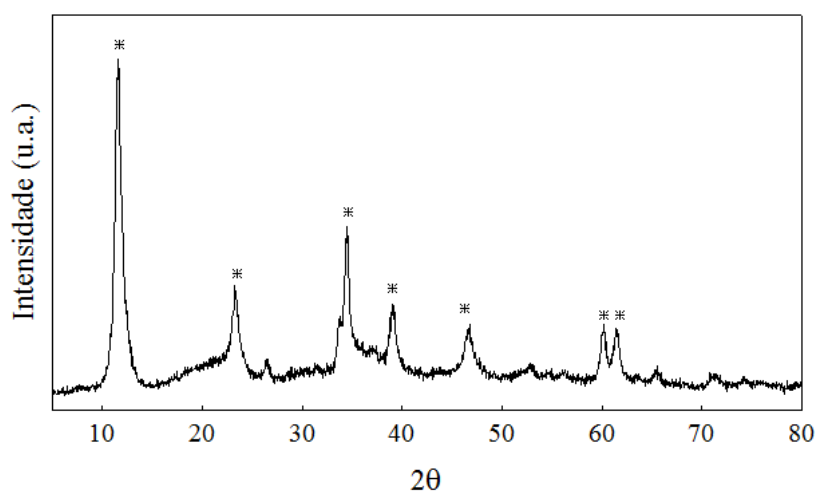


Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X do hidróxido duplo lamelar precursor.

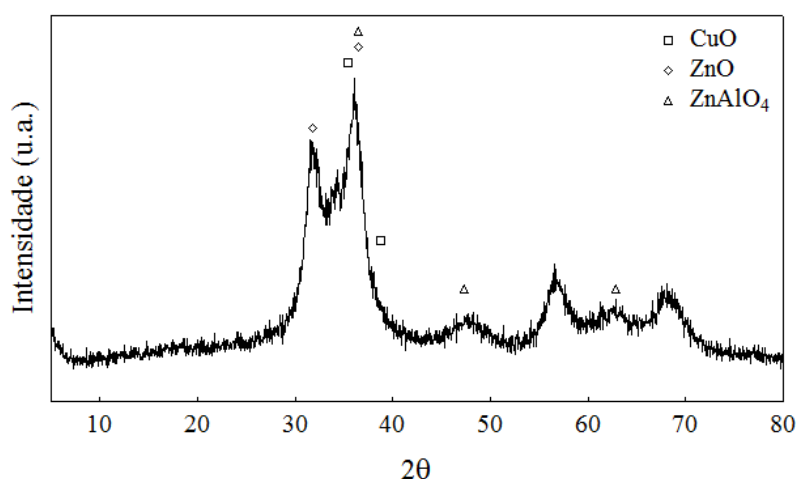


Figura 4.4 – Difratoograma de raios-X do óxido misto de Cu/Zn/Al.

O óxido misto de Cu/Zn/Al também teve suas propriedades texturais caracterizadas por fisisorção de nitrogênio a 77 K. Este material apresentou área específica de 110 m<sup>2</sup>/g, volume total de poros de 0,435 cm<sup>3</sup>/g e raio médio de poro de 82 Å. Observa-se que, para este óxido misto, a isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, Figura 4.5, comporta-se como uma isoterma do tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC.

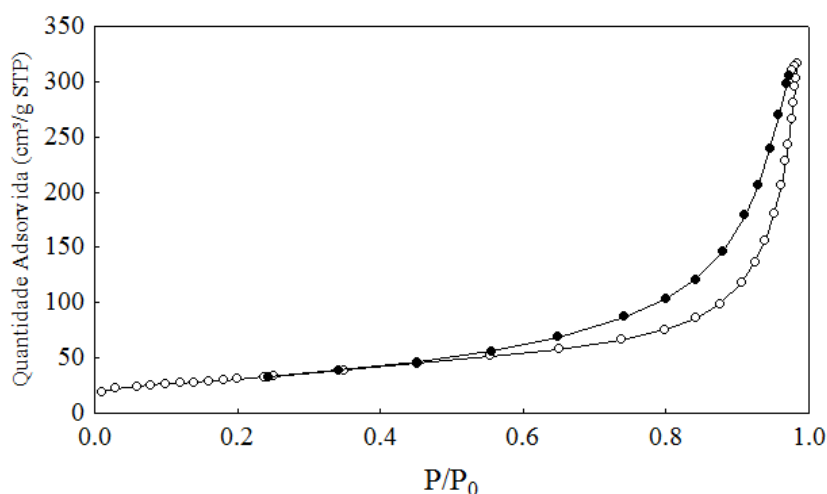


Figura 4.5 – Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K para óxido misto de Cu/Zn/Al.

## 4.2 Caracterização da zeólita Beta

A zeólita Beta tanto na sua forma sódica, obtida diretamente da síntese, quanto na sua forma ácida, obtida a partir de troca iônica com hidróxido de amônio seguida de calcinação, foi sintetizada hidrotermicamente, utilizando sílica obtida a partir de cinza de casca de arroz e pseudoboemita como matérias-primas. As propriedades físico-químicas da zeólita foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios-X e fisisorção de nitrogênio a 77 K.

O espectro de absorção no infravermelho da zeólita beta ácida, Figura 4.6, apresenta bandas entre 930 e 1200 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídas às vibrações intramoleculares dos tetraedros AlO<sub>4</sub> e SiO<sub>4</sub> da zeólita (DUAN *et al.*, 2011). Já as bandas de absorção entre 400 e 500 cm<sup>-1</sup> correspondem às vibrações das ligações dos grupos Si-O-Al (DUAN *et al.*, 2011).

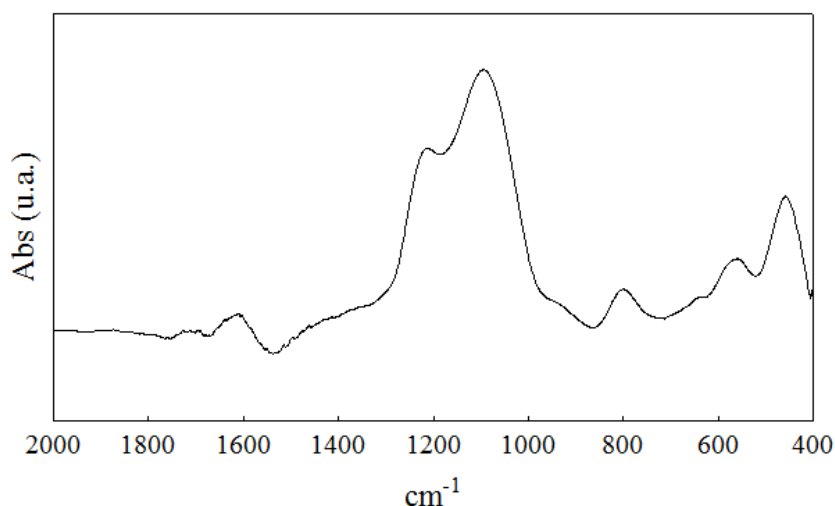


Figura 4.6 – Espectro de absorção no infravermelho para a zeólita Beta na forma ácida.

A estrutura cristalina da zeólita Beta foi caracterizada por difração de raios-X. Na Figura 4.7 pode-se observar que as zeólitas tanto na forma sódica quanto na forma ácida apresentam estrutura que corresponde à zeólita beta (CORMA *et al.*, 2003; KUMAR *et al.*, 2012; YIN *et al.*, 2013). Os picos de difração em  $2\theta$  de  $7,8^\circ$ ,  $13,6^\circ$ ,  $14,5^\circ$ ,  $21,5^\circ$  e  $22,5^\circ$  associados a estrutura da zeólita Beta estão presentes em ambas as amostras, indicando, ainda, que o processo de troca iônica não alterou a estrutura cristalina da zeólita.

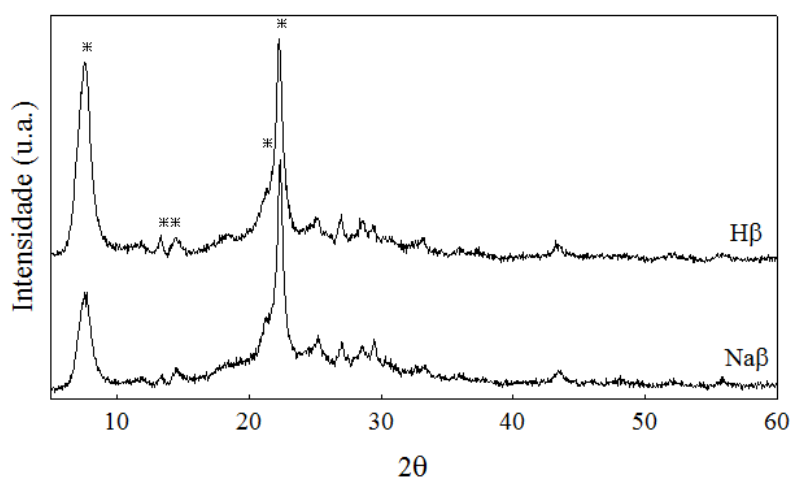


Figura 4.7 – Difratoograma de raios-X da zeólita Beta.

A zeólita Beta também foi caracterizada, tanto na forma ácida quanto na sódica, com relação às suas propriedades texturais pela adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, sendo as isotermas apresentadas na Figura 4.8. O perfil das isotermas indica adsorção do gás em múltiplas camadas após a completa ocupação da camada monomolecular, o que ocorre a pressões relativas próximas a 0,1 (ZHANG *et al.*, 2013).

Observou-se que a zeólita Beta na forma sódica adsorveu uma maior quantidade de  $N_2$  por massa de amostra que esta zeólita na forma ácida nas mesmas pressões relativas, o que é evidenciado pelos seus valores de área específica e volume de poros. A zeólita beta na forma sódica apresentou área específica de  $407 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume total de poros de  $0,246 \text{ cm}^3/\text{g}$  e raio médio de poros de  $34 \text{ \AA}$ . Enquanto, sua forma ácida apresentou área específica levemente inferior,  $395 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume total de poros idêntico aos da sua forma sódica e raio médio de poros semelhante,  $36 \text{ \AA}$ . Assim, as propriedades texturais são compatíveis com resultados apresentados na literatura (CORMA *et al.*, 2003; XU *et al.*, 2008) e não foram significativamente alteradas após a troca iônica.

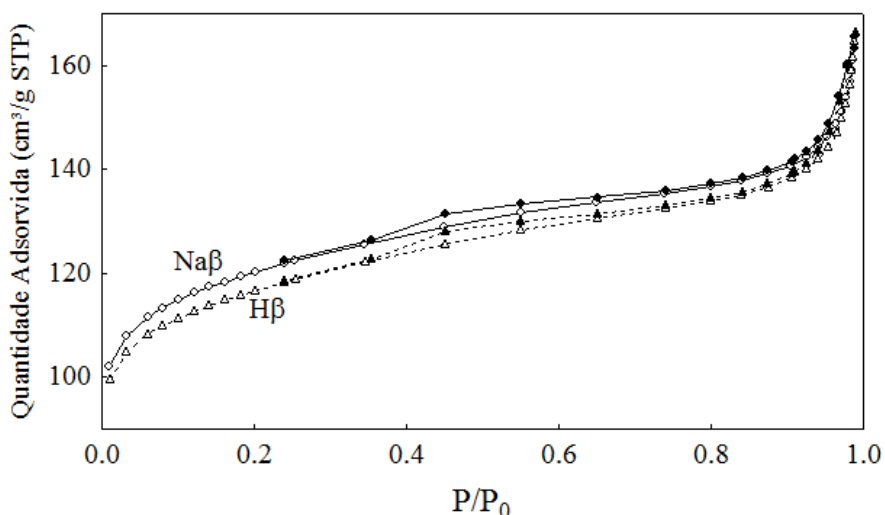


Figura 4.8 – Isotermas de fissorção de  $N_2$  a 77 K para zeólita Beta nas formas ácida e sódica.

### 4.3 Equilíbrio Químico

O equilíbrio de reações químicas fornece informações sobre os limites termodinâmicos de sistemas reacionais. A influência da temperatura sobre o equilíbrio químico está

diretamente relacionada aos valores das constantes de equilíbrio de reação. As constantes de equilíbrio são funções apenas da temperatura e a sua variação é apresentada nos gráficos da Figura 4.9 para as reações R1-R4.

Observa-se que as reações de hidrogenação de acetona, R1, e de propeno, R4, são reações exotérmicas, pois os valores das constantes de equilíbrio diminuem com o aumento da temperatura, logo são favorecidas a baixas temperaturas. A reação de desidratação para a formação de éter di-isopropílico também é uma reação exotérmica. Enquanto a reação de desidratação de isopropanol a propeno é uma reação endotérmica, favorecida a temperaturas elevadas. Cabe ressaltar que há grande diferença da ordem de grandeza nos valores das constantes de equilíbrio devido às propriedades termodinâmicas de cada sistema reacional que mantém o sistema mais ou menos deslocado em direção aos produtos. Por exemplo, a hidrogenação de propeno é praticamente irreversível, principalmente a temperaturas abaixo de 400 K, indicado pelo valor elevado da constante de equilíbrio ( $10^{10}$ ), ou seja, a fração molar do produto propano é  $10^{10}$  vezes superior ao produto das frações molares dos reagentes propeno e hidrogênio em equilíbrio a 390 K.

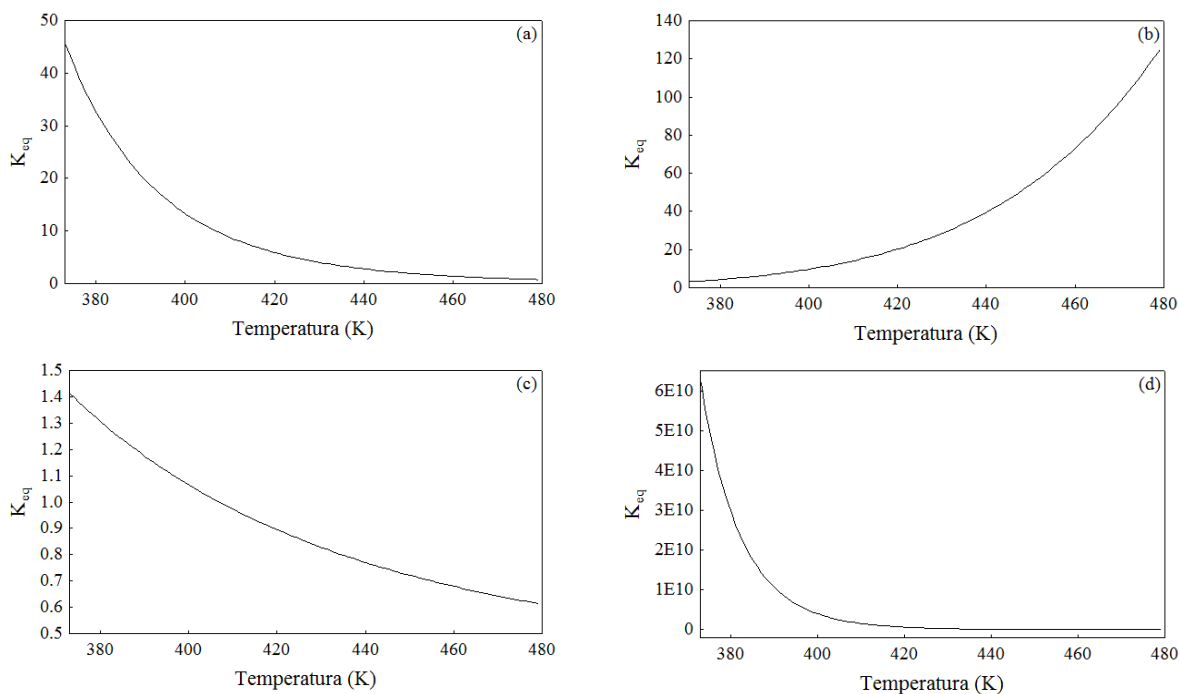


Figura 4.9 – Constantes de equilíbrio em função da temperatura para as reações (a) R1, (b) R2, (c) R3 e (d) R4.



◆ Hidrogenação de acetona

A partir das condições de alimentação do reator, podem-se calcular as frações parciais dos reagentes e produtos no equilíbrio e a conversão de equilíbrio do reagente limitante. A reação de hidrogenação de acetona, R1, possui conversão de equilíbrio fortemente dependente da temperatura na região avaliada. Esta varia entre 80 e 90 %, a 130 °C, e decai para até cerca de 30 ou 40 % a 200 °C. Isto mostra que esta é uma reação altamente exotérmica, fortemente limitada pelo equilíbrio, conforme discutido na revisão bibliográfica.

A conversão de equilíbrio desta reação é bastante sensível às condições reacionais, Figura 4.10. Observa-se que os maiores valores de conversão de equilíbrio são obtidos pelas condições correspondentes ao experimento A4 ( $H_2/acet = 32$  e  $N_2/acet = 10$ ), que assume o máximo valor de razão molar hidrogênio/acetona e o valor intermediário para razão molar nitrogênio/acetona na alimentação. Por outro lado, as menores conversões de equilíbrio são obtidas pelas condições correspondentes ao experimento A2 ( $H_2/acet = 23$  e  $N_2/acet = 29$ ), aquele que assume valor intermediário de razão de hidrogênio/acetona e máximo de razão molar nitrogênio/acetona na alimentação.

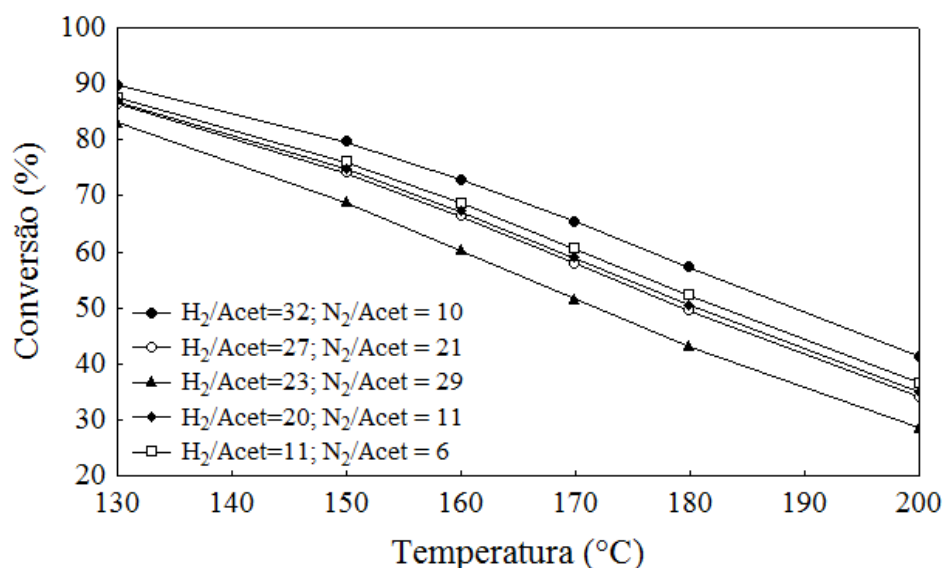


Figura 4.10 – Conversão de equilíbrio para hidrogenação de acetona.

### ◆ Desidratação de isopropanol

Para o cálculo do equilíbrio químico da desidratação de isopropanol foram consideradas as reações de produção de propeno e éter di-isopropílico, R2 e R3, ocorrendo em paralelo. Verificou-se que a reação de desidratação de isopropanol não é limitada pelo equilíbrio na faixa de temperatura estudada, principalmente devido à produção de propeno ser uma reação endotérmica e favorecida pelo aumento da temperatura, sendo atingidas conversões próximas a 100 % entre 130 °C e 200 °C. Perfis típicos de conversão e de composições de equilíbrio podem ser observados na Figura 4.11, calculado para a fração molar de 3 % de isopropanol na alimentação. Além disso, o equilíbrio não é alterado significativamente variando-se as condições de alimentação, mantendo-se as frações molares dos compostos no equilíbrio praticamente constantes.

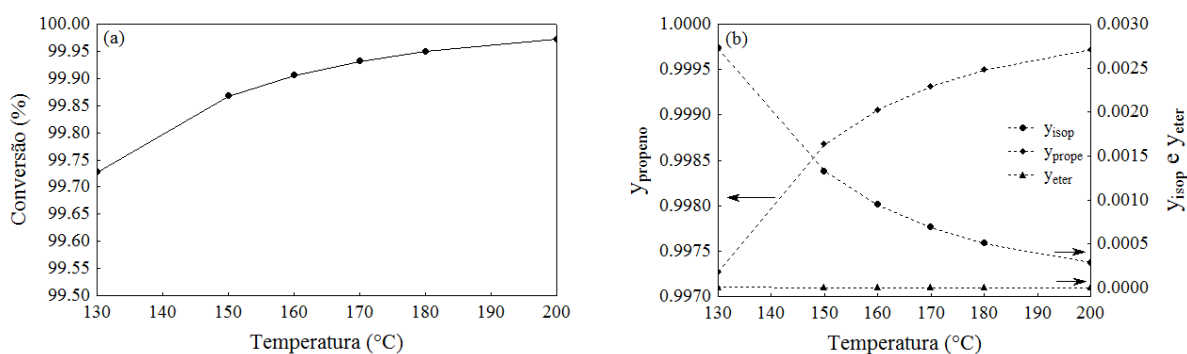


Figura 4.11 – (a) Conversão e (b) frações molares de equilíbrio para desidratação de isopropanol.

A formação de éter di-isopropílico não é significativa no equilíbrio, indicando que o éter não é um produto termodinâmico no sistema considerado. A sua formação, observada experimentalmente, deve-se a condições cinéticas favoráveis ou a rotas químicas alternativas.

### ◆ Produção de propeno a partir de acetona

Quando se aumenta a complexidade do sistema reacional para obter propeno diretamente a partir de acetona, considerando que as reações R1-R4 ocorrem paralelamente,

constatou-se que a conversão global de acetona é de aproximadamente 100 %, em todas as condições experimentais e em toda faixa de temperatura considerada.

A distribuição dos produtos no equilíbrio foi determinada para as condições reacionais correspondentes ao experimento C9. Assim, verificam-se cerca de 65 % de propeno, 17 % de propano, 16 % de isopropanol e traços de acetona e éter di-isopropílico no equilíbrio desse sistema.

#### 4.4 Testes catalíticos

##### 4.4.1 Hidrogenação

Os experimentos para a hidrogenação de acetona a isopropanol foram realizados variando-se a fração molar de acetona e a razão entre hidrogênio e acetona na alimentação, o tempo espacial e a temperatura de reação. Óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de hidróxidos duplos lamelares foi utilizado como catalisador, sendo empregados 40 mg deste em cada teste. Os experimentos foram efetuados de maneira independente e as variáveis operacionais foram ajustadas de acordo com o planejamento experimental, Tabela 3.2. Durante a reação os valores reais de vazão total e a queda de pressão no leito (empregada para o cálculo da fração molar de acetona no saturador) foram mensurados.

Tabela 4.1 – Condições experimentais da hidrogenação de acetona a isopropanol.

Exp	vazão total real (mL/min)	$\Delta P_{\text{leito}}$ (bar)	$F_{\text{acet}}$ (mmol/h)	$\frac{H_2}{\text{Acet}}$	$y_{\text{acet,alim}}$	$y_{H_2,alim}$	$y_{N_2,alim}$
A1	76,4	0,9	3,898	27,10	0,020	0,552	0,427
A2	58,0	0,7	2,680	23,14	0,019	0,428	0,553
A3	35,5	0,5	4,909	11,64	0,053	0,622	0,324
A4	52,0	0,5	3,040	32,27	0,023	0,751	0,225
A5	56,0	0,4	4,209	19,37	0,030	0,576	0,394
A6	55,5	0,2	4,862	16,61	0,035	0,573	0,392
A7	55,5	0,6	3,650	22,15	0,026	0,578	0,396

$\Delta P_{\text{leito}}$  = perda de carga no leito catalítico;  $F_{\text{acet}}$  = vazão molar de alimentação de acetona;  $H_2/\text{Acet}$  = razão molar entre  $H_2$  e acetona na alimentação;  $y_{i,alim}$  = frações molares de alimentação

O registro da queda de pressão do sistema provocado pelo leito catalítico é de fundamental importância, pois, além de fornecer informações relevantes para a compreensão dos resultados, seu valor implica diretamente no cálculo da vazão molar de alimentação de reagente, já que esta é calculada através da estimativa da pressão de vapor do composto no saturador e da pressão total a que o saturador está submetido. A maior perda de carga foi observada no experimento A1, provavelmente devido, a maior vazão volumétrica empregada.

Contudo a informação mais significativa que pode ser obtida desses registros é a grande variabilidade da queda de pressão no leito ( $\Delta P_{\text{leito}}$ ) entre os experimentos, mesmo aqueles com vazões semelhantes. Dentre os possíveis motivos dessa variação podem ser citados fatores como o empacotamento do leito, a formação de caminhos preferenciais e a deposição de coque nos poros do catalisador ao longo do experimento, todos dificilmente mensuráveis.

A composição dos produtos orgânicos na saída do reator foi acompanhada por cromatografia gasosa, com detector de ionização em chama. A acetona corresponde ao pico no tempo de retenção de 21 min e o isopropanol em 24 min, Figura 4.12.

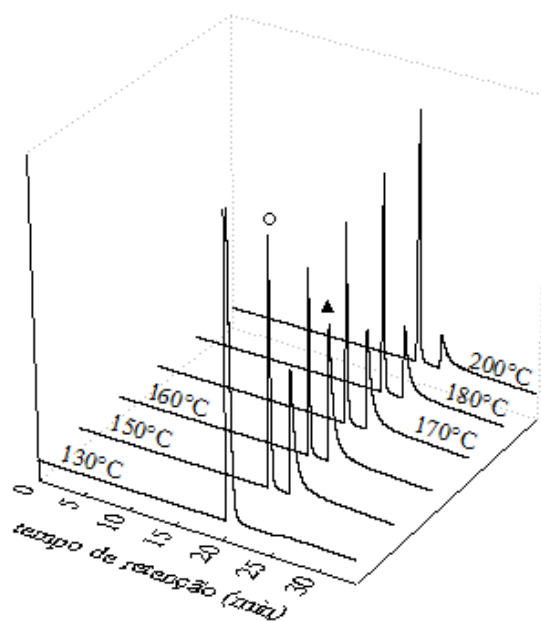


Figura 4.12- Cromatogramas obtidos no experimento A4 nas seis temperaturas de reação (○ → acetona; ▲ → isopropanol)

É possível verificar que não ocorre formação de isopropanol a 130 °C, em contrapartida, a 150 °C a conversão foi alta, de 54 %, Tabela 4.2. O aumento da produção de

isopropanol é sutil entre 150 e 160 °C, temperatura em que esta atingiu o máximo. A partir desse máximo ocorre a lenta e gradual redução da área do pico cromatográfico correspondente ao isopropanol. Os cromatogramas ainda permitem a confirmação da formação majoritária do produto desejado, visto que não se observa o aparecimento de outros compostos detectáveis pelo método analítico.

Tabela 4.2 – Conversões de acetona (%) nos experimentos de hidrogenação.

Temperatura	130 °C	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	200 °C
Experimento A1	0,2	58,8	45,1	27,7	14,1	1,4
Experimento A2	0,0	6,5	45,7	32,9	19,9	0,4
Experimento A3	0,0	0,1	2,1	41,2	51,3	35,0
Experimento A4	0,0	54,3	63,8	57,1	45,4	23,6
Experimento A5	0,0	2,8	25,8	29,6	31,4	22,9
Experimento A6	0,0	17,3	39,7	40,9	38,3	25,4
Experimento A7	0,0	44,1	44,1	42,3	29,8	14,8

Em todos os experimentos de hidrogenação de acetona a composição da fração orgânica nas diferentes temperaturas, Figura 4.13, apresentou o perfil próximo ao equilíbrio químico em condições de temperaturas mais elevadas. As frações molares de isopropanol partem de valores muito baixos em temperaturas mais baixas, indicando que o sistema reacional está limitado pela cinética da reação. A medida que se aumenta a temperatura de reação, a fração de isopropanol aumenta até atingir um valor máximo, depois decai se aproximando das condições de equilíbrio, indicando um limite termodinâmico para esta reação em temperaturas mais elevadas. De maneira geral, com exceção do experimento A3, a conversão experimental obtida foi um pouco inferior à de equilíbrio. No caso deste experimento o equilíbrio deve ter sido atingido devido a baixa vazão volumétrica empregada, que possibilitou um maior tempo de contato entre reagentes e o catalisador.

Pode ser observado que, em todas as condições experimentais, a conversão (e a fração molar de isopropanol) aumenta bruscamente de um valor nulo até próximo do valor de equilíbrio com uma pequena variação de temperatura. Ainda, verifica-se que, após atingir o seu valor máximo, a formação de isopropanol é limitada pelo equilíbrio em temperaturas mais elevadas. Estes resultados sugerem que a reação é governada por fatores cinéticos em uma faixa muito estreita de temperatura, provavelmente entre 130 e 150 °C, podendo modificar um pouco esta faixa em condições experimentais distintas.

O experimento A1 apresentou conversão máxima na menor temperatura de reação, contudo, a 200 °C não é verificada a formação de isopropanol. O mesmo efeito ocorreu no experimento A2, porém seu máximo ocorreu em temperaturas mais elevadas. Tanto no experimento A2 quanto no A4 foi obtida maior conversão a 160 °C, sendo a condição experimental neste último aquela que possibilitou a obtenção da maior concentração de álcool na mistura reacional.

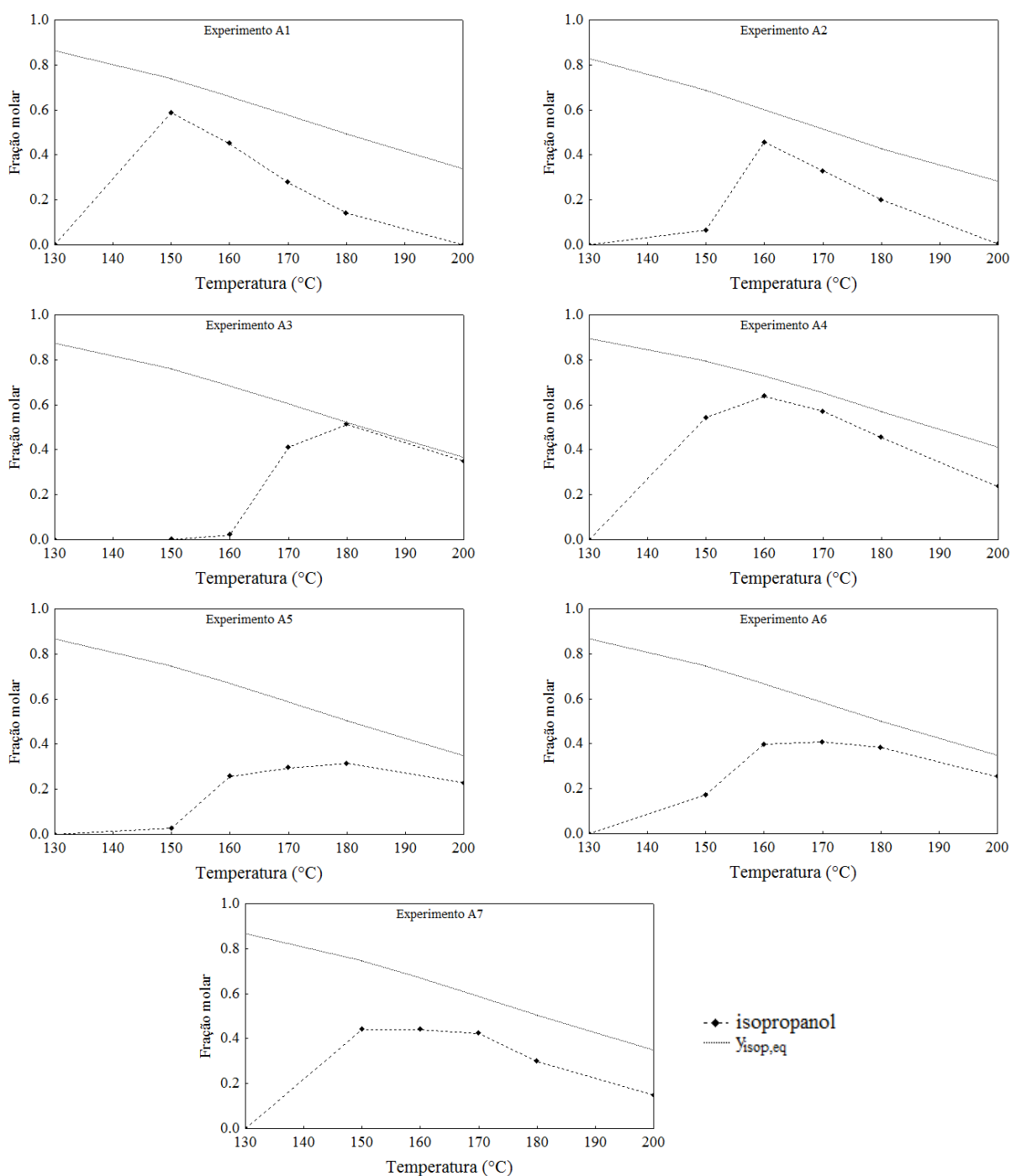


Figura 4.13 – Fração molar da fase orgânica e de isopropanol no equilíbrio ( $y_{isop,eq}$ ) para todos os experimentos em diferentes temperaturas de reação.

Os experimentos A5, A6 e A7 foram realizados no ponto central do planejamento experimental e são, conceitualmente, réplicas. No entanto, não é possível assumir que estes experimentos sejam representações do erro experimental simplesmente. Há que se concluir que não foi possível realizar réplicas verdadeiras no sistema experimental utilizado. Isto se deve a forte influência de fatores imensuráveis, e por conseqüência, impossíveis de se controlar. Dentre estes fatores podem ser citados principalmente a aglomeração do leito catalítico e a dificuldade em manter uma vazão de alimentação exatamente igual nas réplicas.

É possível, entretanto, obter alguns indicativos sobre o comportamento de algumas das variáveis imensuráveis citadas através do teste de avaliação da desativação do catalisador. Esse teste consiste em repetir a reação em uma temperatura intermediária, neste caso 160°C, após a varredura de toda a amplitude de temperaturas da reação de 130 a 200°C. A comparação entre as conversões iniciais a 160 °C e no teste de desativação é apresentada na Figura 4.14.

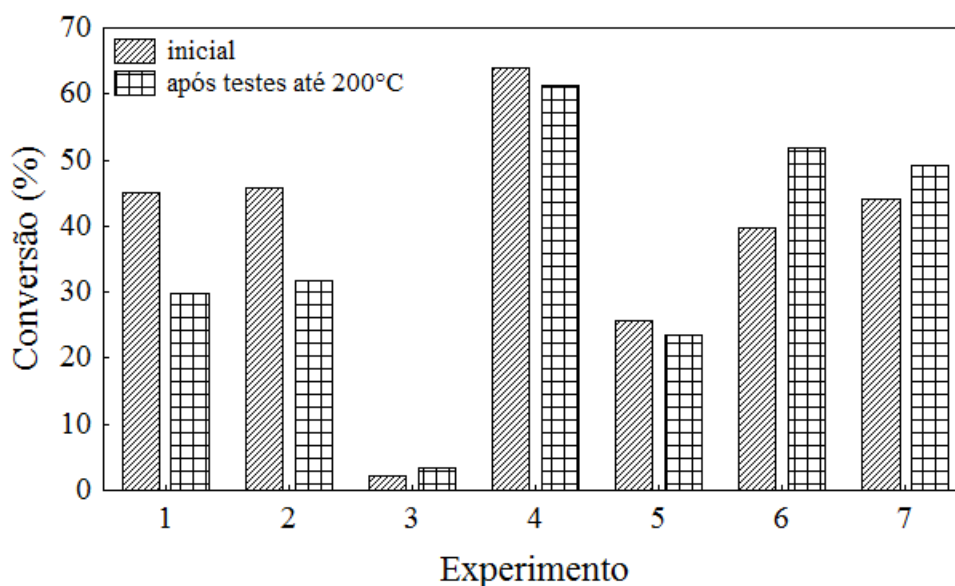


Figura 4.14 – Conversão da reação de hidrogenação de acetona em óxido misto de Cu/Zn/Al a 160°C antes e após testes catalíticos até 200°C.

Nos experimentos A3, A6 e A7 observou-se um aumento da atividade catalítica a 160 °C. Esse aumento da conversão pode ser atribuído a redução do catalisador insuficiente durante a etapa de redução, a 400°C sob fluxo de 12 mL/min de H<sub>2</sub> e 18 mL/min de N<sub>2</sub> por 1 h, que se completou nas condições de reação no meio reacional. Devido à alta concentração

de hidrogênio no meio, esse processo pode ter continuado durante os testes reacionais, provocando a ativação dos sítios metálicos.

Foi constatado que houve desativação do catalisador nos experimentos A1, A2, A4 e A5. A desativação, principalmente, causada pela formação de coque, levaria a uma redução na quantidade de compostos orgânicos presentes na saída do reator. Este efeito pode ser melhor visualizado ao se comparar a variação de área total dos compostos orgânicos nos cromatogramas, Figura 4.15, em diferentes temperaturas de reação para todos os testes catalíticos. A grande queda na conversão a 160 °C observada nos experimentos A1 e A2 corrobora os resultados observados na redução da área cromatográfica total, onde ambos os experimentos apresentam a maior queda na área total. Portanto, há fortes indícios de que houve grande deposição de coque no leito catalítico, especialmente nestes experimentos. Outro efeito que pode causar a desativação do catalisador é a sinterização do metal, pois a redução do cobre é altamente exotérmica, o que pode gerar zonas quentes no leito catalítico.

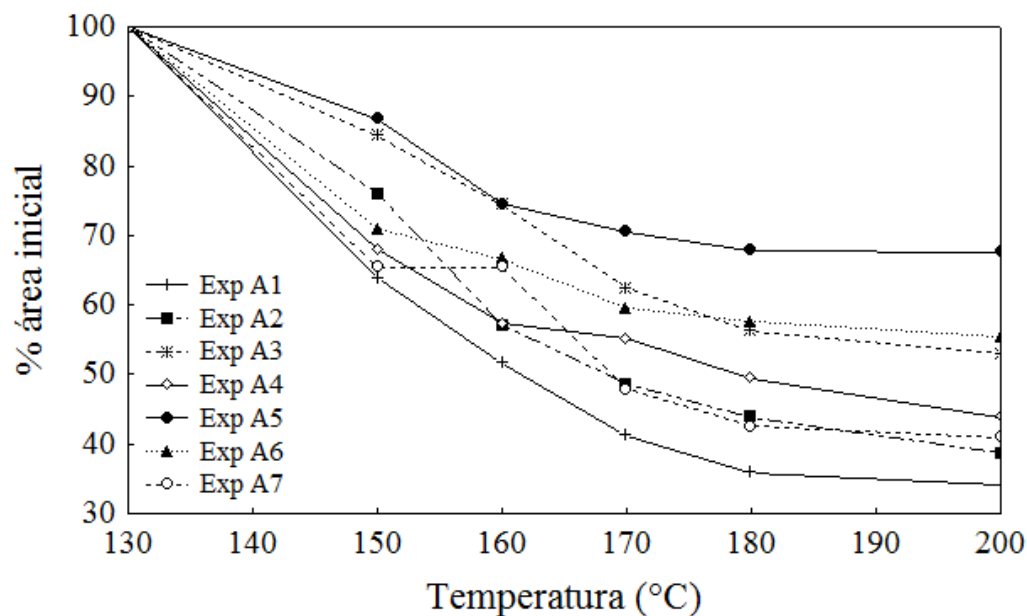


Figura 4.15 – Área cromatográfica total de compostos orgânicos na reação de hidrogenação de acetona.



## 4.4.2 Desidratação

A forma ácida da zeólita Beta foi utilizada como catalisador, sendo empregados 10 mg desta em cada teste catalítico de desidratação de isopropanol. Os experimentos foram efetuados de maneira independente e as variáveis operacionais foram ajustadas de acordo com o planejamento experimental. Durante a reação os valores de vazão de gás foram registrados, sendo estes empregados nos cálculos da vazão molar de alimentação de álcool.

Tabela 4.3 – Condições experimentais na desidratação de isopropanol.

Exp	vazão total real (mL/min)	$F_{\text{isop}}$ (mmol/h)	$y_{\text{isop,alim}}$	$y_{\text{N}_2,\text{alim}}$
B1	36,2	2,022	0,022	0,978
B2	76,7	4,283	0,022	0,978
B3	36,5	3,945	0,042	0,958
B4	76,4	8,264	0,042	0,958
B5	52,4	4,099	0,031	0,970
B6	52,3	4,095	0,031	0,970
B7	51,1	3,997	0,031	0,970

$\Delta P_{\text{leito}}$  = perda de carga no leito catalítico;  $F_{\text{isop}}$  = vazão molar de alimentação de isopropanol;  
 $y_{i,\text{alim}}$  = frações molares de alimentação

Pode-se observar que os experimentos B1 e B2 foram realizados com menor fração molar de isopropanol na alimentação, em contrapartida, nos experimentos B3 e B4 usou-se a maior fração molar de isopropanol. Outra variável relevante é a vazão volumétrica, pois está diretamente relacionada com o tempo de residência no reator. Nesse sentido, os experimentos B1 e B3 representam os mínimos e os experimentos B2 e B4 os máximos desta variável. Os experimentos B5, B6 e B7 completam o planejamento sendo realizados em valores intermediários das variáveis.

Nos experimentos de desidratação não foi verificada uma queda de pressão significativa devido ao leito catalítico. Esse resultado está relacionado, principalmente, a menor massa de catalisador utilizada, em comparação com a quantidade de óxido dos testes de hidrogenação. Além de a zeólita apresentar maior densidade, em relação ao outro catalisador, esta também proporcionou um leito de menor altura, reduzindo a perda de carga do sistema.

A conversão de isopropanol nas diferentes temperaturas de reação obtida em cada uma das sete condições experimentais de desidratação é apresentada na Figura 4.16. A condição experimental que possibilitou a maior conversão em menores temperaturas foi àquela correspondente ao experimento B1. Esse resultado era esperado já que este experimento foi realizado com a menor vazão total na alimentação, condição teoricamente mais favorável.

O experimento que resultou nas menores conversões em todas as temperaturas inferiores a 200 °C foi o B4. Da mesma forma que para o máximo, a conversão mínima era esperada neste experimento, visto que suas condições de alimentação, maiores fração de álcool e maior vazão, correspondem ao extremo menos favorável do planejamento experimental.

De maneira geral, observa-se o aumento da conversão com o aumento da temperatura. Todos os experimentos atingiram conversões próximas a 100%, que seria a de equilíbrio químico, dois a 170 °C e o restante, com exceção do experimento B4, a 180 °C.

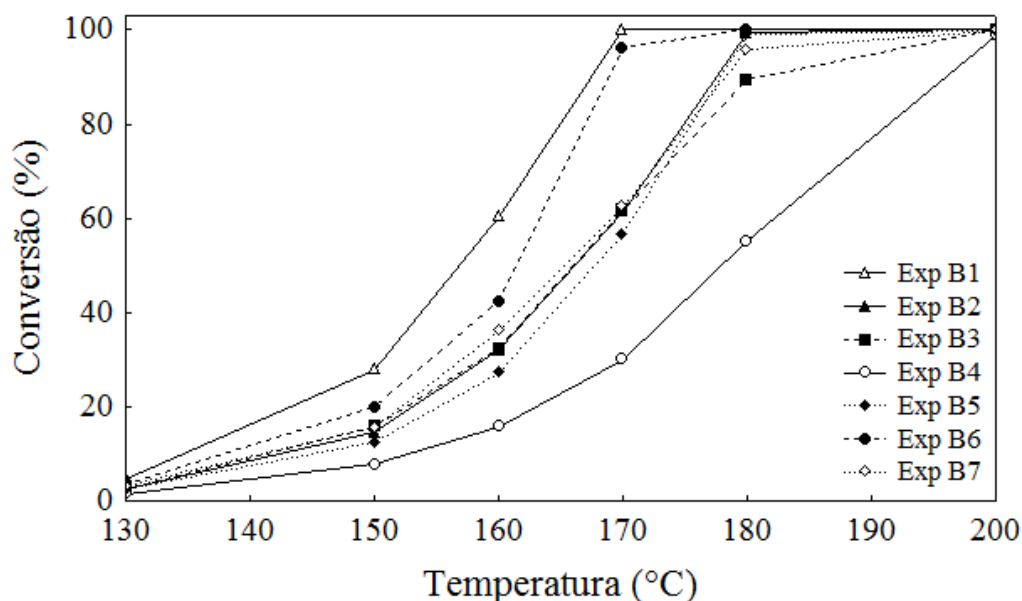


Figura 4.16 – Conversão de isopropanol em diferentes temperaturas para todos os experimentos de desidratação.

Os cromatogramas dos testes de reação nas diferentes temperaturas para o experimento B3 são apresentados na Figura 4.17. O reagente e os dois principais produtos de desidratação do isopropanol foram identificados e quantificados em 130, 150, 160, 170, 180 e 200 °C. Ao álcool corresponde o tempo de retenção de 22 min e os produtos, propeno e éter

di-isopropílico, foram identificados em 5, 7 e 29 min, respectivamente. Outros compostos foram detectados nas temperaturas mais altas, contudo, em nenhum caso, o total destes ultrapassou 1 % de concentração da fração orgânica.

Como não foi observada a formação de acetona em nenhum dos experimentos de desidratação, pode-se considerar que este catalisador apresenta apenas sítios ácidos e nenhum sítio básico ou metálico. Propeno é o produto preferencial, principalmente em temperaturas elevadas. A proporção entre os produtos de reação, propeno e éter di-isopropílico, indica, ainda, que a zeólita Beta possui acidez de moderada a alta.

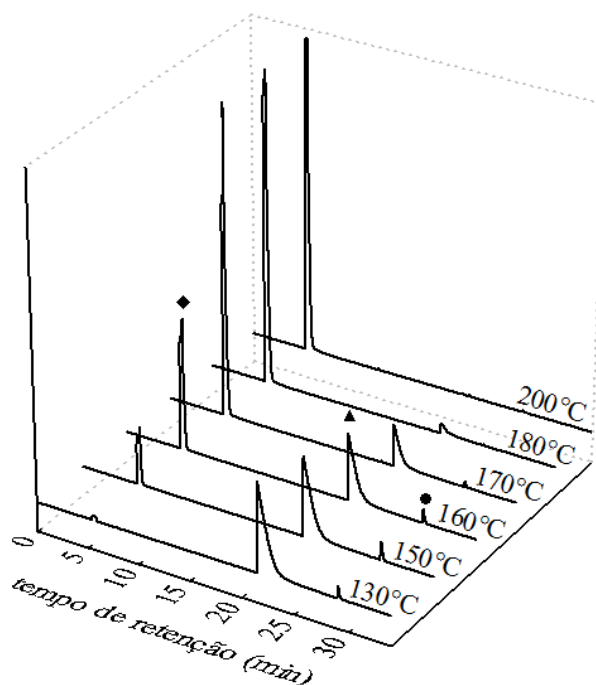


Figura 4.17 – Cromatogramas na condição experimental B3 para a desidratação de isopropanol nas temperaturas de reação (▲ → isopropanol; ◆ → propeno; ● → éter di-isopropílico).

A composição da fração orgânica nas temperaturas de reação para os sete experimentos de desidratação é apresentada na Figura 4.18. Em todos os experimentos observa-se a predominância de propeno em relação ao éter, confirmando que o produto principal da reação é a olefina, Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Frações molares de propeno e éter di-isopropílico nos experimentos de desidratação.

Temperatura	Composto	Exp B1	Exp B2	Exp B3	Exp B4	Exp B5	Exp B6	Exp B7
130°C	propeno	0,0298	0,0136	0,0118	0,0074	0,0125	0,0226	0,0213
	éter	0,0174	0,0121	0,0143	0,0078	0,0113	0,0150	0,0097
150°C	propeno	0,2675	0,1256	0,1332	0,0621	0,1097	0,1834	0,1437
	éter	0,0122	0,0194	0,0251	0,0151	0,0151	0,0151	0,0131
160°C	propeno	0,5967	0,3090	0,3075	0,1366	0,2537	0,4146	0,3499
	éter	0,0050	0,0121	0,0162	0,0206	0,0176	0,0091	0,0116
170°C	propeno	0,9946	0,6108	0,6115	0,2857	0,5602	0,9584	0,6202
	éter	0,0000	0,0033	0,0056	0,0141	0,0054	0,0000	0,0036
180°C	propeno	0,9934	0,9915	0,8897	0,5463	0,9878	0,9946	0,9536
	éter	0,0000	0,0000	0,0000	0,0052	0,0000	0,0000	0,0000
200°C	propeno	0,9891	0,9933	0,9888	0,9829	0,9918	0,9929	0,9917
	éter	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

A formação do éter di-isopropílico ocorre nas temperaturas de reação mais baixas, sendo nula nas condições de temperaturas mais elevadas. Observa-se um máximo de concentração de éter em temperaturas intermediárias em todos os experimentos. De acordo com o equilíbrio químico, o éter não deveria ter sido formado, entretanto foram obtidas concentrações de cerca de 2 % deste produto em algumas condições, indicando que a velocidade de formação de éter é maior que a de decomposição deste.

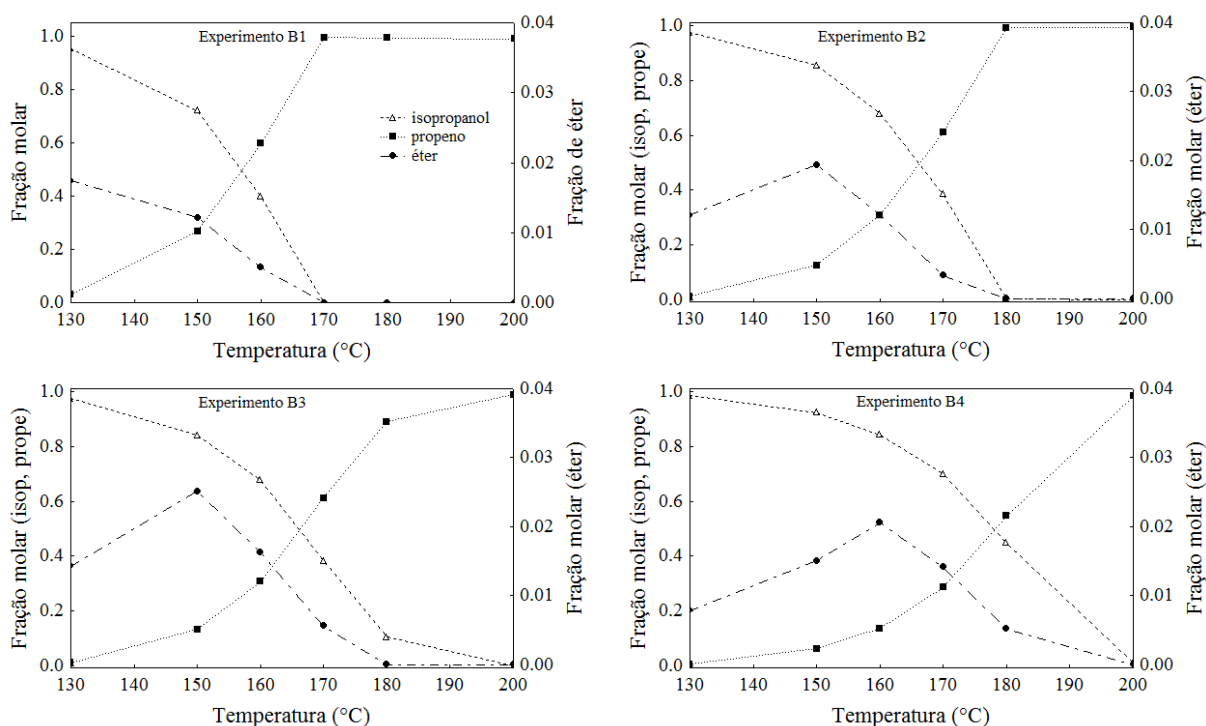


Figura 4.18 – Composição da fase orgânica em diferentes temperaturas de reação para os experimentos B1-B4 de desidratação de isopropanol.

Para avaliar a desativação da zeólita, o mesmo procedimento realizado com os catalisadores de Cu/Zn/Al foi empregado. A conversão inicial e do teste a 160 °C após a reação até 200 °C para os experimentos de desidratação de isopropanol sob zeólita Beta ácida é apresentada na Figura 4.19.

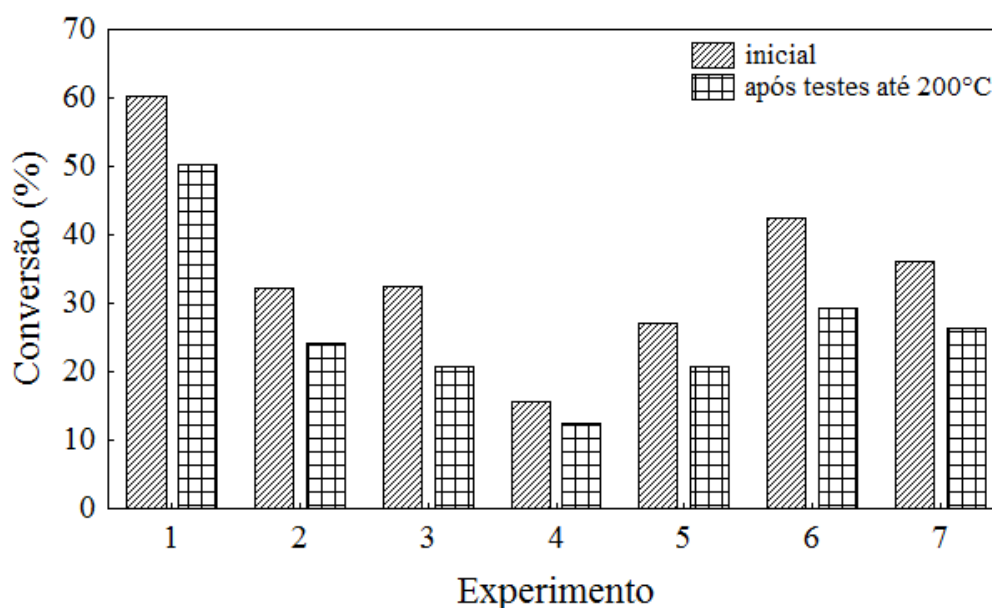


Figura 4.19 – Conversão da reação de desidratação de isopropanol em zeólita beta a 160°C antes e após testes catalíticos até 200°C.

Em todos os experimentos foi observada a redução da atividade do catalisador. As hipóteses levantadas para explicar esta pequena desativação são a formação de coque sobre a superfície catalítica, ou ainda a adsorção da água formada na reação nos sítios ácidos da zeólita, diminuindo a acidez total da zeólita e diminuindo o acesso de moléculas de reagente ao sítio ativo.

#### 4.4.3 Hidrogenação e Desidratação

A produção de propeno a partir de acetona ocorre através da hidrogenação, seguida da desidratação do álcool formado. Para tanto foi realizada a mistura mecânica dos catalisadores

de óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de compostos tipo hidrotalcita e da forma ácida da zeólita beta, em diferentes proporções. As condições experimentais foram variadas de acordo com o planejamento experimental (Tabela 3.4) e a composição da fração orgânica foi analisada por cromatografia gasosa, com detector de ionização em chama, em seis diferentes temperaturas de reação. Valores de vazão total de gases foram mensurados, assim como a perda de carga no leito catalítico. As condições experimentais estão na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Condições experimentais na produção de propeno a partir de acetona.

Exp	vazão total real (mL/min)	$\Delta P_{\text{leito}}$ (bar)	$\frac{m_{\text{HDL}}}{m_{\text{H-}\beta}}$	$F_{\text{acet}}$ (mmol/h)	$\frac{H_2}{\text{acet}}$	$y_{\text{acet,alim}}$	$y_{H_2,alim}$	$y_{N_2,alim}$
C1	74,6	0,75	4	2,597	39,74	0,014	0,556	0,430
C2	57,8	0,80	6	2,529	24,45	0,018	0,429	0,554
C3	75,2	0,60	6	4,548	22,87	0,024	0,550	0,426
C4	35,4	0,50	4	3,081	18,52	0,034	0,635	0,331
C5	53,0	0,35	6	3,445	28,99	0,026	0,749	0,225
C6	58,7	0,60	4	4,582	13,69	0,031	0,423	0,546
C7	51,9	0,55	4	4,671	20,97	0,035	0,742	0,223
C8	35,0	0,40	6	5,172	10,89	0,057	0,620	0,323
C9	55,8	0,65	5	3,557	22,85	0,025	0,579	0,396
C10	55,3	0,30	5	4,470	18,00	0,032	0,575	0,393
C11	54,8	0,75	5	3,293	24,24	0,024	0,579	0,397

$\Delta P_{\text{leito}}$  = perda de carga no leito catalítico;  $m_{\text{HDL}}/m_{\text{H-}\beta}$  = razão entre massa de óxido e de zeólita;  $F_{\text{acet}}$  = vazão molar de alimentação de acetona;  $H_2/\text{acet}$  = razão molar entre  $H_2$  e acetona na alimentação;  $y_{i,alim}$  = frações molares de alimentação

Empregando o planejamento de experimentos, foi possível realizar testes de reação para produção de propeno em condições bem diferentes. Por exemplo, a vazão molar de acetona variou de 2,5 a 5 mmol/h e a razão entre hidrogênio e acetona foi testada entre 10,9 e 39,7.

A queda de pressão observada no sistema devido ao leito catalítico também variou bastante, indo de 0,3 até 0,8 bar, em cerca de 50 mL/min. Esse resultado reitera a existência e forte influência de fatores não mensurados no processo, como verificado nos testes de hidrogenação. A proporção entre os catalisadores poderia estar relacionada com a perda de carga do leito, já que as propriedades dos sólidos são bem distintas, contudo não há um efeito visível desta variável.

A identificação e quantificação dos compostos orgânicos por cromatografia gasosa foi realizada com um método cromatográfico distinto daquele aplicado nos casos das reações independentes, devido à necessidade da separação entre propeno e propano. Os tempos de retenção correspondentes a propeno, propano, acetona, isopropanol e éter di-isopropílico foram 13, 14, 24, 26 e 29 min, nessa ordem. Os cromatogramas obtidos nas condições do experimento C9 são apresentados na Figura 4.20.

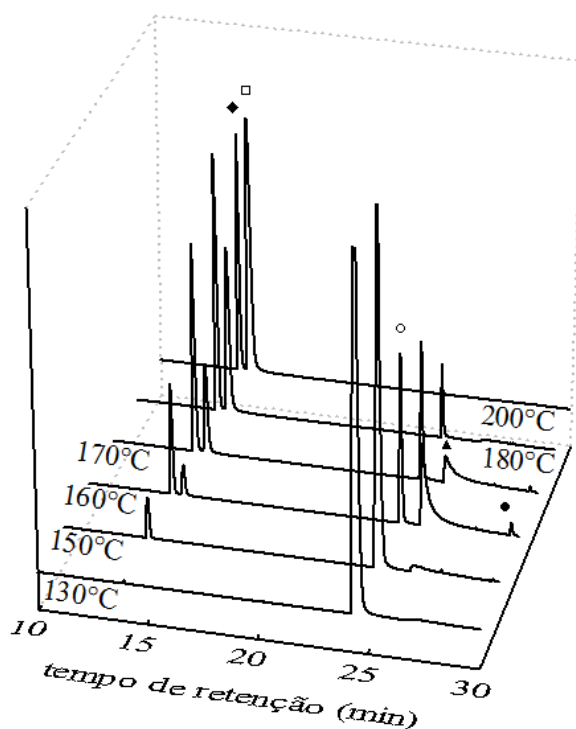


Figura 4.20 – Cromatogramas típicos do experimento C9 para a produção de propeno diretamente de acetona (♦ → propeno; □ → propano; ○ → acetona; ▲ → isopropanol; ● → éter di-isopropílico).

A conversão de acetona nas diferentes temperaturas de reação em cada uma das onze condições experimentais testadas encontra-se na Figura 4.21 e na Tabela 4.6. A maior conversão de acetona em menor temperatura (150 °C) foi observada no experimento C1, seguido do experimento C7. Em ambos os casos a concentração de hidrogênio no meio reacional é alta, indicando o forte efeito positivo da maior quantidade deste sobre a conversão global de reagente.

Em relação ao perfil com o aumento da temperatura, além dos experimentos C1 e C7, apenas os experimentos C3 e C11 apresentaram alguma conversão a 150 °C. Em 160 °C apenas os experimentos C5, C6 e C8 não mostram atividade, porém em 170 °C somente os

experimentos C6 e C10 tiveram conversão inferior a 50 %. Com o aumento da temperatura até 200 °C a maioria dos experimentos atingiu conversão completa da acetona.

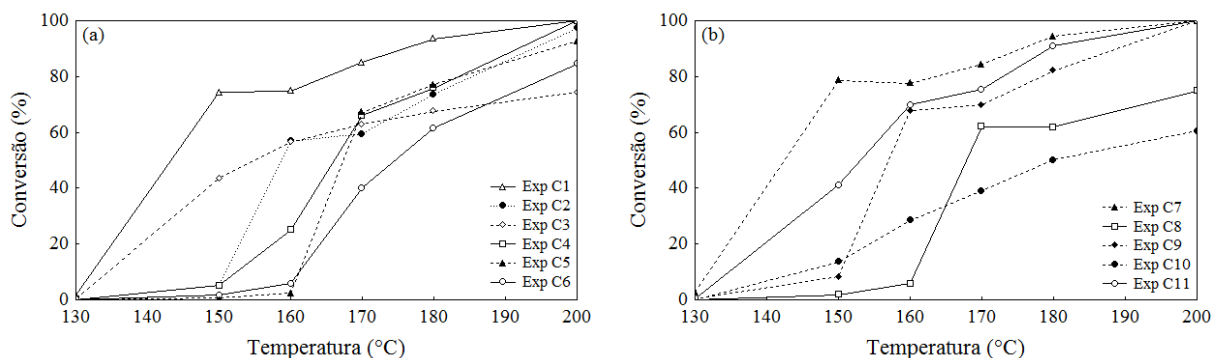


Figura 4.21 – Conversão de acetona nas diferentes temperaturas de reação para a produção de propeno, (a) Experimentos de C1 a C6 e (b) Experimentos de C7 a C11.

Tabela 4.6 – Conversão de acetona (%) obtida nos experimentos de produção de propeno.

Temperatura	130°C	150°C	160°C	170°C	180°C	200°C
Experimento C1	1,6	74,3	74,9	85,1	93,5	100,0
Experimento C2	0,2	5,1	56,9	59,5	73,7	97,4
Experimento C3	0,4	43,6	56,5	62,9	67,6	74,3
Experimento C4	0,1	5,1	25,1	66,0	75,9	100,0
Experimento C5	0,0	0,6	2,4	67,3	77,1	92,7
Experimento C6	0,1	1,7	5,9	40,0	61,6	84,6
Experimento C7	2,7	78,7	77,7	84,4	94,4	100,0
Experimento C8	0,0	1,9	5,7	62,1	61,9	74,8
Experimento C9	0,3	8,3	67,8	69,9	82,1	100,0
Experimento C10	0,1	13,6	28,4	39,1	50,1	60,5
Experimento C11	0,5	41,1	69,8	75,4	90,9	100,0

A composição da fração orgânica na saída do reator na produção de propeno a partir de acetona foi acompanhada entre 130 e 200 °C, Figura 4.22 e Anexo D. Em todos os experimentos o éter di-isopropílico foi encontrado em pequenas quantidades, em temperaturas entre 150 e 170 °C, aproximadamente, desaparecendo por completo a 200 °C. A formação de isopropanol também é observada em todos os experimentos, sendo este consumido totalmente nas temperaturas mais elevadas. A presença do isopropanol confirma que a produção de propeno ocorreu de acordo com a rota química esperada.



A formação de propano, de acordo com os resultados, é cineticamente favorecida com o aumento da temperatura, apesar de não ser o produto principal do equilíbrio termodinâmico. Em muitos casos ocorre formação preferencial do alcano que da olefina, principalmente a 200 °C, temperatura onde se obtiveram as maiores conversões. Apesar das maiores conversões globais de acetona, as condições dos experimentos C1, C7 e C11 não são adequadas para a produção de propeno, pois o excesso de hidrogênio no meio causa a hidrogenação da olefina à propano em maior proporção. Por outro lado, os experimentos C4, C5, C6, C8 e C10 apresentam preferencialmente propeno que propano em todas as temperaturas de reação.

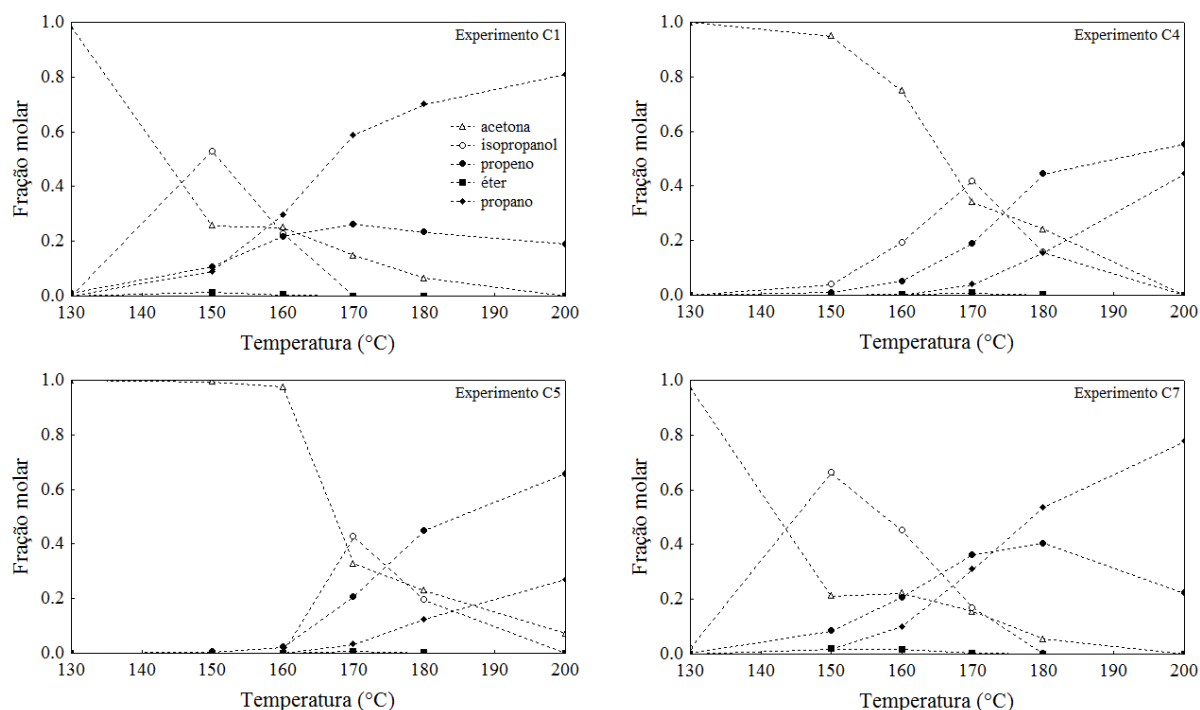


Figura 4.22 – Composição da fase orgânica em diferentes temperaturas de reação para produção de propeno a partir de acetona.

Os experimentos C5, C6 e C8 correspondem as condições com maior rendimento a propeno, 65 %, 60 % e 50 %, a 200 °C, com menor produção de propano. O experimento C5 possuiu condições mais favoráveis para a hidrogenação de acetona que o experimento C6, isso pode ser observado pela maior fração de isopropanol em 170 °C. O experimento C8, por outro lado, possui menor concentração de hidrogênio no meio, porém a formação de propeno

é favorecida, pois a menor vazão total possibilita um maior tempo de contato entre os reagentes e o leito catalítico.

Os resultados indicam que há uma série de fatores envolvidos no processo de produção de propeno a partir da acetona que, muitas vezes, produzem efeitos sinérgicos que se somam, mas em alguns casos provocam efeitos contrários. O aumento da fração de hidrogênio, de maneira geral, favorece a conversão global de acetona, porém também contribui para a hidrogenação do propeno formado. Não foi possível observar a influência da razão mássica entre os catalisadores, talvez em razão da variação ser pequena ou por este efeito ter sido mascarado por outras variáveis operacionais.

A avaliação da desativação dos catalisadores foi inferida a partir de testes realizados seguindo o mesmo procedimento adotado nas reações anteriores. A conversão inicial e após todos os testes reacionais a 160 °C para a de produção de propeno a partir de acetona é apresentada na Figura 4.23. Com algumas exceções, a conversão obtida no teste após reações até 200 °C não diferiu muito daquela observada inicialmente na mesma temperatura. O experimento C5 destaca-se devido ao grande aumento na conversão. A provável causa desse aumento está relacionada a redução do óxido durante os testes de reação, onde a elevada concentração de hidrogênio no meio favorece a redução do cobre. O mesmo efeito pode ter ocorrido nos experimentos C1 e C4, e, em menor extensão, nos experimentos C7 e C11. A condição experimental que apresentou a maior desativação foi a C3, cerca de 12 %, possivelmente relacionada à deposição de coque sobre o catalisador ou sinterização do cobre.

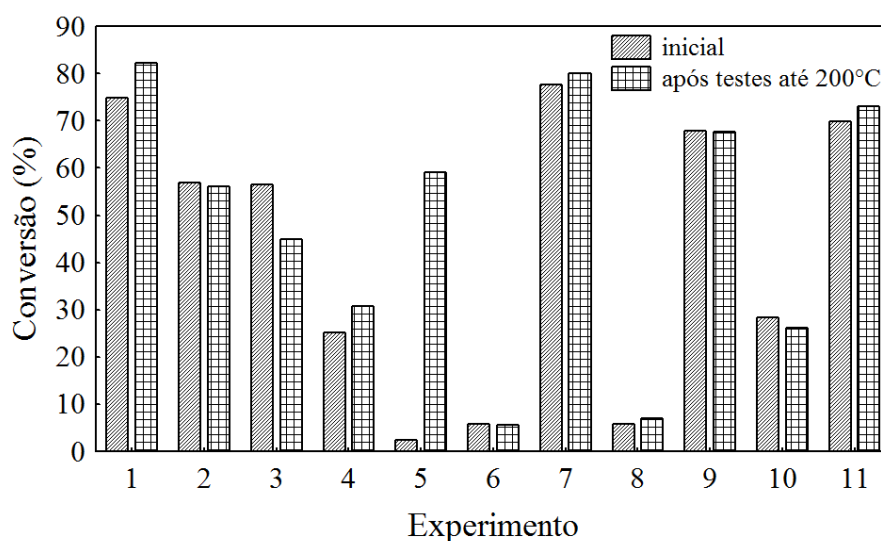


Figura 4.23 – Conversão da reação de produção de propeno a partir de acetona em mistura de zeólita Beta e óxido misto de Cu/Zn/Al a 160 °C antes e após testes catalíticos até 200 °C.

## 4.5 Modelos cinéticos

Aos dados das reações químicas foram ajustados os diferentes modelos cinéticos propostos, realizando-se o balanço molar do reator tubular contínuo de leito fixo. Para os diferentes mecanismos propostos para as reações, foi obtida uma diferente equação para a velocidade das quatro reações envolvidas: hidrogenação de acetona, desidratação de isopropanol a propeno e a éter di-isopropílico e a hidrogenação de propeno. Os modelos cinéticos mais simples consistiam em considerar que a reação era pseudo-homogênea. Em outros modelos foram consideradas a adsorção e dessorção de reagentes e produtos nos sítios ativos dos catalisadores, de acordo com mecanismos baseados na teoria de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Como as reações foram realizadas em diferentes temperaturas, a influência desta variável está na Equação de Arrhenius, Equação 3.19, para as constantes cinéticas e na Equação de van't Hoff, Equação 3.24, para as constantes de equilíbrio.

$$k_{i,m} = \exp \left[ \ln \left( k_{i,m}^{T_{ref}} \right) + \frac{E_{i,m}}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (3.19)$$

$$K_{i,n} = \exp \left[ \ln \left( K_{i,n}^{T_{ref}} \right) + \frac{\Delta H_{i,n}}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (3.24)$$

### 4.5.1 Hidrogenação de acetona

Na modelagem cinética da hidrogenação de acetona foram considerados os dados experimentais obtidos nos experimentos de A3 a A7, em todas as temperaturas. Os experimentos A1 e A2 não foram utilizados devido à grande desativação do catalisador.

A metodologia adotada para a quantificação da composição da fração orgânica implica diretamente na correlação entre os dados experimentais. Especialmente no caso da hidrogenação, onde apenas dois compostos foram identificados cromatograficamente, não existem duas medidas independentes de fração molar, apenas uma. Dessa forma, empregando no ajuste de dados apenas os valores de fração molar de acetona, são 30 variáveis experimentais, estas divididas em cinco condições de alimentação independentes e seis temperaturas de reação.

Inicialmente foi considerado o modelo que usa a hipótese de cinética pseudo-homogênea (modelo H1), Equação 3.15, para a reação de hidrogenação de acetona. Nesse caso, foram estimados os parâmetros  $\ln(k_1^{T_{ref}})$  e  $E_1/RT_{ref}$  da equação de Arrhenius reparametrizada. Os valores e o intervalo dos parâmetros e o desvio padrão estão na Tabela 4.7. Os limites inferior e superior ( $\text{Lim}_{\text{inf}}$  e  $\text{Lim}_{\text{sup}}$ ) dos parâmetros são estimados considerando a região de confiança elíptica. O desvio padrão ( $\text{DesvPad}$ ) é calculado utilizando a distribuição *t de Student*, com 95 % de confiança. Na Figura 4.24, têm-se os valores experimentais da variável (observado) e os valores calculados pelo modelo (predito).

Tabela 4.7 – Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão para modelo pseudo-homogêneo de hidrogenação de acetona (H1).

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(k_1^{T_{ref}})$	0,998	0,850	1,146	0,072
$E_1/RT_{ref}$	110,071	100,124	120,017	4,856

Observa-se que o valor de  $E_1/RT_{ref}$  encontrado é bastante elevado, e está indicando uma energia de ativação muito grande para a reação de hidrogenação, já que este parâmetro é diretamente proporcional a esta (SCHWAAB e PINTO, 2007b). Na Figura 4.24, observa-se apenas cinco pontos para cada condição experimental, pois em 130 °C não foi observada conversão em nenhum caso, logo a fração molar de acetona nesta temperatura é igual à unidade. Como nessa temperatura a precisão da medida é muito maior que nas outras, optou-se por considerar a variância dos pontos em 130 °C aproximadamente nula. Há uma grande variabilidade dos dados experimentais, sendo que apenas três valores experimentais foram corretamente preditos pelo modelo, dois do experimento A3 e um do experimento A5.

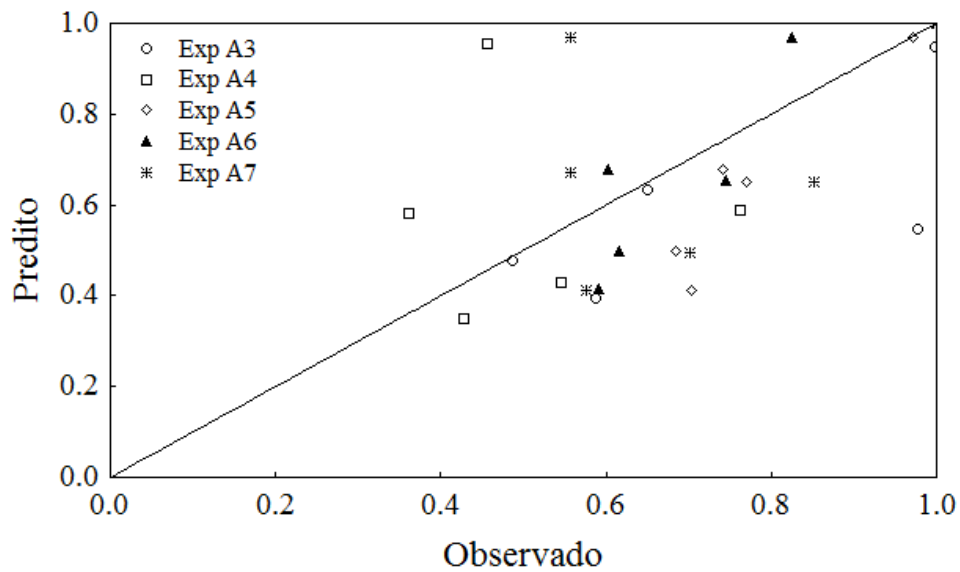


Figura 4.24 – Valores experimentais (observados) e calculados pelo modelo H1 (preditos) da fração molar de acetona na reação de na hidrogenação.

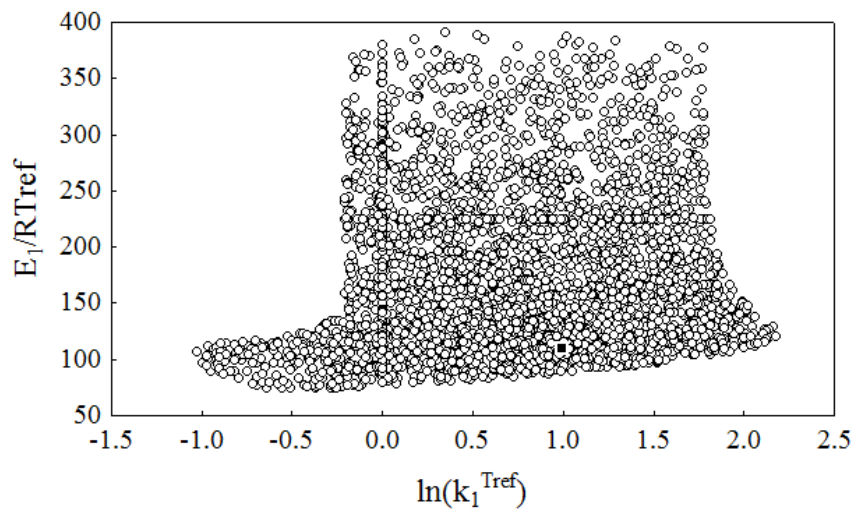


Figura 4.25 – Região de confiança não elíptica para os parâmetros do modelo H1 (■ → ponto ótimo).

A região de confiança dos parâmetros calculada pelo método do Enxame de Partículas para o modelo H1 é apresentada na Figura 4.25. Observa-se que a forma da região é claramente não elíptica, logo a aproximação de elipse não é adequada nesse caso. O limite superior do parâmetro  $E_1/RT_{ref}$  tende ao infinito, delimitado em 400 apenas para ilustração. Assim, fica evidente a incerteza do valor do parâmetro  $E_1/RT_{ref}$ , que pode variar de cerca de

70 até valores por volta de 400 sem alteração estatisticamente significativa do valor da função objetivo.

Uma avaliação inicial dos modelos cinéticos baseados nos mecanismos de reação heterogênea, com uma ampla faixa de busca dos parâmetros, além de um número elevado de minimizações independentes para encontrar o mínimo global de cada modelo foi realizada. Os valores das menores funções objetivo obtidas para cada modelo e as variâncias dos modelos estão na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Valores da menor função objetivo e variância dos modelos de hidrogenação.

Modelo	Função objetivo	Número de parâmetros	Variância do modelo ( $\sigma^2_{\text{mod}}$ )
H1	1,0993	2	0,0393
H2	0,2808	8	0,0128
H3	0,2430	10	0,0122
H4	0,2268	10	0,0113
H5	0,4536	8	0,0206
H6	0,3031	8	0,0138

A variância do modelo leva em consideração o valor da função objetivo e o número de parâmetros do modelo, sendo assim adequada para comparação de modelos com número diferente de parâmetros. Os valores de variância para os modelos dos mecanismos de reação heterogêneas (H2-H6) foram muito menores que os do modelo de reação pseudo-homogênea (H1). Dessa forma, fica evidente que é necessário o desenvolvimento de modelos mais complexos que o H1 para a reação de hidrogenação de acetona.

Os modelos de H2 a H6 diferem entre si por qual das etapas de reação era a limitante de velocidade de reação. Dentre os modelos de reação heterogênea, o modelo H5 é aquele em cuja estimação de parâmetros se obtiveram a maior função objetivo e a maior variância de modelo, isso é um forte indicativo de que a adsorção de acetona não deve ser a etapa limitante da velocidade da reação de hidrogenação.

Com o objetivo de se avaliar cada modelo mais detalhadamente, os modelos H2, H3, H4 e H6 foram considerados com pequenas simplificações a fim de mostra quais parâmetros eram ou não significativos.

◆ Modelo H2

No modelo H2 a reação de superfície ocorre em uma etapa e esta é considerada a etapa limitante da velocidade de reação. A estimação de parâmetros foi realizada para oito versões do modelo H2, iniciando-se com o menor número de parâmetros possível, que iam sendo adicionados a medida que fosse necessário para melhorar a qualidade do modelo, até a obtenção da equação completa do modelo. Os resultados dessas estimações estão no Apêndice E, Tabela E1.

A menor função objetivo,  $F_{obj}$  igual a 0,2808, foi obtida quando todos os 8 parâmetros do modelo foram empregados. Contudo, estatisticamente todos os conjuntos de parâmetros que proporcionem funções objetivo menores que o valor limite de 0,5255, são considerados igualmente aceitáveis para o ajuste. Nesse sentido, o modelo H2.3, que inclui apenas as constantes cinética ( $k_{1.3}$ ) e de adsorção da acetona ( $K_{1.1}$ ), totalizando 4 parâmetros, apresenta ajuste estatisticamente tão bom quanto o obtido utilizando o modelo completo, com 8 parâmetros. Por outro lado, a adição da constante de adsorção de isopropanol ( $K_{1.4}$ ) ao modelo H2.3, formando o modelo H2.7, Equação 4.1, diminuiu consideravelmente a função objetivo, de 0,4154 para 0,3163, acrescentando apenas um termo ao denominador na equação da velocidade de reação do modelo e ficando próximo do valor ótimo igual a 0,2808 obtido com todos os parâmetros.

$$r_1 = \frac{k_{1.3}K_{1.1} \left( P_{acet}P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right)}{\left( 1 + K_{1.1}P_{acet} + K_{1.4}P_{isop} \right)^3} \quad (4.1)$$

O modelo H2.7 derivado de H2 difere deste pelo termo contendo a pressão parcial de hidrogênio no denominador. A melhora do ajuste com a adição da constante de adsorção de hidrogênio ( $K_{1.2}$ ), entre H2.7 e H2, Figura E1 do Apêndice E, não foi significativa, por outro lado, a incerteza do valor dos parâmetros aumentou consideravelmente, Tabelas 4.9 e 4.10.

Tabela 4.9 – Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão para o modelo H2.7.

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(K_{1.1}^{T_{ref}})$	3,01	0,88	5,14	1,03
$\ln(k_{1.3}^{T_{ref}})$	1,33	0,50	2,15	0,40
$\ln(K_{1.4}^{T_{ref}})$	5,11	3,99	6,23	0,54
$\Delta H_{1.1}/RT_{ref}$	-75,04	-92,37	-57,71	8,40
$E_{1.3}/RT_{ref}$	35,72	5,00	66,44	14,88
$\Delta H_{1.4}/RT_{ref}$	-20,58	-46,94	5,77	12,77

Tabela 4.10 – Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão para o modelo H2.

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(K_{1.2}^{T_{ref}})$	-3,67	-956,97	949,64	459,67
$\ln(K_{1.1}^{T_{ref}})$	10,17	8,14	12,20	0,98
$\ln(k_{1.3}^{T_{ref}})$	15,21	-939,44	969,86	460,32
$\ln(K_{1.4}^{T_{ref}})$	10,65	8,53	12,76	1,02
$\Delta H_{1.2}/RT_{ref}$	137,11	-34444,70	34718,90	16675,00
$\Delta H_{1.1}/RT_{ref}$	113,12	90,53	135,71	10,89
$E_{1.3}/RT_{ref}$	149,51	-34431,10	34730,10	16674,40
$\Delta H_{1.4}/RT_{ref}$	150,00	124,78	175,22	12,16

A remoção do termo proporcional à pressão parcial de hidrogênio melhorou consideravelmente a qualidade da estimação dos parâmetros, reduzindo o desvio padrão observado, especialmente dos parâmetros da constante cinética ( $\ln(k_{1.3}^{T_{ref}})$ ) e  $E_{1.3}/RT_{ref}$ ). Dessa forma, para a reação de superfície entre acetona adsorvida e dois átomos de hidrogênio adsorvidos como etapa limitante da velocidade, a velocidade de reação pode ser dada pela Equação 4.1 com os parâmetros descritos na Tabela 4.9.



◆ Modelo H3

O modelo H3 considera que a reação de superfície ocorre em duas etapas e que a formação do intermediário mono-hidrogenado é a etapa limitante da velocidade. A estimação de parâmetros foi realizada para 16 versões derivadas do modelo H3, sendo que iniciou-se com o menor número de parâmetros, que foram sendo adicionados até a montagem da equação completa do modelo, composta por 12 parâmetros a ser estimados. Os resultados dessas estimações estão relacionados no Apêndice E, na Tabela E2.

Para o detalhamento do modelo H3, cuja menor função objetivo obtida foi de 0,2430, estatisticamente todos os conjuntos de parâmetros que proporcionem  $F_{obj}$  menores que o valor limite de 0,5283 são considerados igualmente aceitáveis para o ajuste. Assim, apenas o modelo com somente a constante cinética não pode ser considerado estatisticamente equivalente ao modelo completo.

Dessa forma, o modelo com o menor número de parâmetros, mas ainda estatisticamente equivalente ao modelo completo H3, é o H3.9, apresentado na Equação 4.2. Os parâmetros estimados para o modelo H3.9 estão na Tabela 4.11 e o ajuste dos dados experimentais na Figura E2, Apêndice E.

$$r_1 = \frac{k_{1.3a} K_{1.1} \left( P_{acet} \sqrt{P_{H_2}} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1} \sqrt{P_{H_2}}} \right)}{\left( 1 + K_{1.1} P_{acet} + \frac{P_{isop}}{K_{1.3b} \sqrt{P_{H_2}}} \right)^2} \quad (4.2)$$

Tabela 4.11 - Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão para o modelo H3.9.

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(K_{1.1}^{T_{ref}})$	11,08	0,34	21,83	5,21
$\ln(k_{1.3a}^{T_{ref}})$	4,89	-5,30	15,08	4,94
$\ln(K_{1.3b}^{T_{ref}})$	-10,46	-19,97	-0,95	4,61
$\Delta H_{1.1}/RT_{ref}$	149,91	-8,46	308,29	76,74
$E_{1.3a}/RT_{ref}$	182,43	31,85	333,00	72,96
$\Delta H_{1.3b}/RT_{ref}$	-191,59	-358,27	-24,92	80,76

## ◆ Modelo H4

No modelo H4 a reação de superfície ocorre em duas etapas e a formação do isopropanol a partir do intermediário mono-hidrogenado é a etapa limitante da velocidade de reação. A estimação de parâmetros foi realizada para 16 versões derivadas do modelo H4, sendo que se iniciou apenas com a constante cinética e foram sendo adicionadas as constantes de equilíbrio das reações intermediárias até a montagem da equação completa do modelo, composta por 12 parâmetros. Os resultados dessas estimações parciais estão relacionados no Apêndice E, Tabela E3.

Para o modelo H4, cuja função objetivo com o modelo completo foi de 0,2225, estatisticamente todos os conjuntos de parâmetros que proporcionem funções objetivo menores que o valor limite de 0,4837 são considerados igualmente aceitáveis.

Além do modelo completo, três modelos derivados apresentaram funções objetivo próximas ao valor mínimo obtido com a equação completa. O mais simples destes é o modelo H4.9, com 6 parâmetros estimados, em que foram consideradas, além da constante cinética ( $k_{1.3b}$ ), as constantes de equilíbrio das etapas de adsorção da acetona ( $K_{1.1}$ ) e formação do intermediário mono-hidrogenado ( $K_{1.3a}$ ).

O modelo completo, H4, por sua vez, é equivalente a adição simultânea de  $K_{1.2}$  e  $K_{1.4}$  ao modelo parcial H4.9. Dessa forma, é possível afirmar que a incorporação dos termos proporcionais apenas às pressões parciais hidrogênio ou isopropanol não colaboram para a melhoria do ajuste, aumentando apenas as incertezas dos parâmetros estimados.

Assim, a taxa de reação da hidrogenação de acetona, quando a etapa limitante da reação considerada é a formação do isopropanol a partir do intermediário mono-hidrogenado, pode ser dada pelo modelo H4.9, Equação 4.3, de maneira mais simplificada e sem prejuízos ao ajuste obtido. Os resultados da estimação dos parâmetros do modelo H4.9 estão Tabela 4.12 e o ajuste do dados experimentais pode ser verificado na Figura E3, no Apêndice E. Apesar da qualidade comparável ao modelo completo, verifica-se na Tabela 4.12 a baixa qualidade dos parâmetros  $\Delta H_{1.3a}/RT_{ref}$  e  $E_{1.3b}/RT_{ref}$ , conforme os altos valores dos respectivos desvios-padrão.

$$r_1 = \frac{k_{1.3b} K_{1.1} K_{1.3a} \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right)}{\left( 1 + K_{1.1} P_{acet} + K_{1.1} K_{1.3a} P_{acet} \sqrt{P_{H_2}} \right)^2} \quad (4.3)$$

Tabela 4.12 – Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão para o modelo H4.9.

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(K_{1.1}^{T_{ref}})$	4,67	4,65	4,69	0,01
$\ln(K_{1.3a}^{T_{ref}})$	-9,92	-119,49	99,64	53,09
$\ln(k_{1.3b}^{T_{ref}})$	8,92	-100,44	118,27	52,98
$\Delta H_{1.1}/RT_{ref}$	-34,62	-35,21	-34,04	0,28
$\Delta H_{1.3a}/RT_{ref}$	-197,71	-1743,08	1347,67	748,77
$E_{1.3b}/RT_{ref}$	199,96	-1350,76	1750,67	751,35

#### ◆ Modelo H6

No modelo H6 a adsorção dissociativa de hidrogênio foi considerada a etapa limitante da velocidade de reação. A estimação de parâmetros foi realizada para oito versões do modelo H6, sendo que iniciou-se com o menor número de constantes cinéticas e de equilíbrio das etapas intermediárias possível e foram adicionando-se as constantes até a montagem da equação completa do modelo. Os resultados dessas estimações estão no Apêndice E, na Tabela E4.

A menor função objetivo,  $F_{obj}$  igual a 0,3026, do detalhamento foi obtida quando todos os 8 parâmetros do modelo foram estimados. Contudo, estatisticamente todos os conjuntos de parâmetros que apresentarem funções objetivo menores que o valor limite de 0,5636 são considerados igualmente aceitáveis para o ajuste.

O modelo H6.5, no qual não foi considerada a constante de adsorção de isopropanol ( $K_{1.4}$ ), e o modelo H6.6, onde foram utilizadas as constantes de adsorção de acetona ( $K_{1.1}$ ) e de isopropanol ( $K_{1.4}$ ), além de da constante cinética, proporcionaram funções objetivo praticamente iguais à mínima do modelo completo com apenas 6 parâmetros. Como H6.6 possui um termo a mais no denominador, proporcional à pressão de isopropanol, mas sem

melhorar a qualidade do ajuste em relação ao modelo H6.5, este foi considerado o modelo mais simples para representar a taxa de reação.

Considerando a hipótese da adsorção do hidrogênio ser a etapa limitante da velocidade da reação, a taxa de reação ( $r_1$ ) pode ser dada como no modelo parcial H6.5, Equação 4.4, sem prejuízos à qualidade do ajuste. Os resultados da estimação dos parâmetros do modelo H6.5 podem ser observados na Tabela 4.13 e o ajuste do dados experimentais pode ser verificado na Figura E4, no Apêndice E. Mais uma vez foi verificado uma má qualidade na estimação dos parâmetros  $\Delta H_{1.1}/RT_{ref}$  e  $\Delta H_{1.3}/RT_{ref}$ , indicando que estes parâmetros poderiam (pelo menos 1 deles) ser removidos do procedimento de estimação.

$$r_1 = \frac{k_{1.2} \left( P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1} P_{acet}} \right)}{\left( 1 + \sqrt{\left( \frac{P_{isop}}{K_{1.1} K_{1.3} P_{acet}} \right) + K_{1.1} P_{acet}} \right)^2} \quad (4.4)$$

Tabela 4.13 – Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão para o modelo H6.5.

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(k_{1.2}^{T_{ref}})$	-2,53	-2,81	-2,25	0,13
$\ln(K_{1.1}^{T_{ref}})$	0,07	-0,42	0,55	0,24
$\ln(K_{1.3}^{T_{ref}})$	13,80	-122,70	150,30	66,14
$E_{1.2}/RT_{ref}$	3,72	-19,67	27,10	11,33
$\Delta H_{1.1}/RT_{ref}$	-107,46	-156,15	-58,76	23,59
$\Delta H_{1.3}/RT_{ref}$	-58,64	-1581,39	1464,11	737,80

#### ◆ Comparações entre modelos para hidrogenação

Para cada hipótese de etapa limitante da velocidade foi selecionada a forma mais simples da equação da taxa que apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais. A discriminação entre os modelos de cada hipótese de etapa limitante de velocidade indica fortemente qual o mecanismo cinético envolvido na reação. Os modelos parciais escolhidos foram H2.7, H3.9, H4.9 e H6.5, um para cada hipótese. A comparação dos ajustes destes

modelos, juntamente com o modelo pseudo-homogêneo (H1), pode ser visualizada na Figura 4.26.

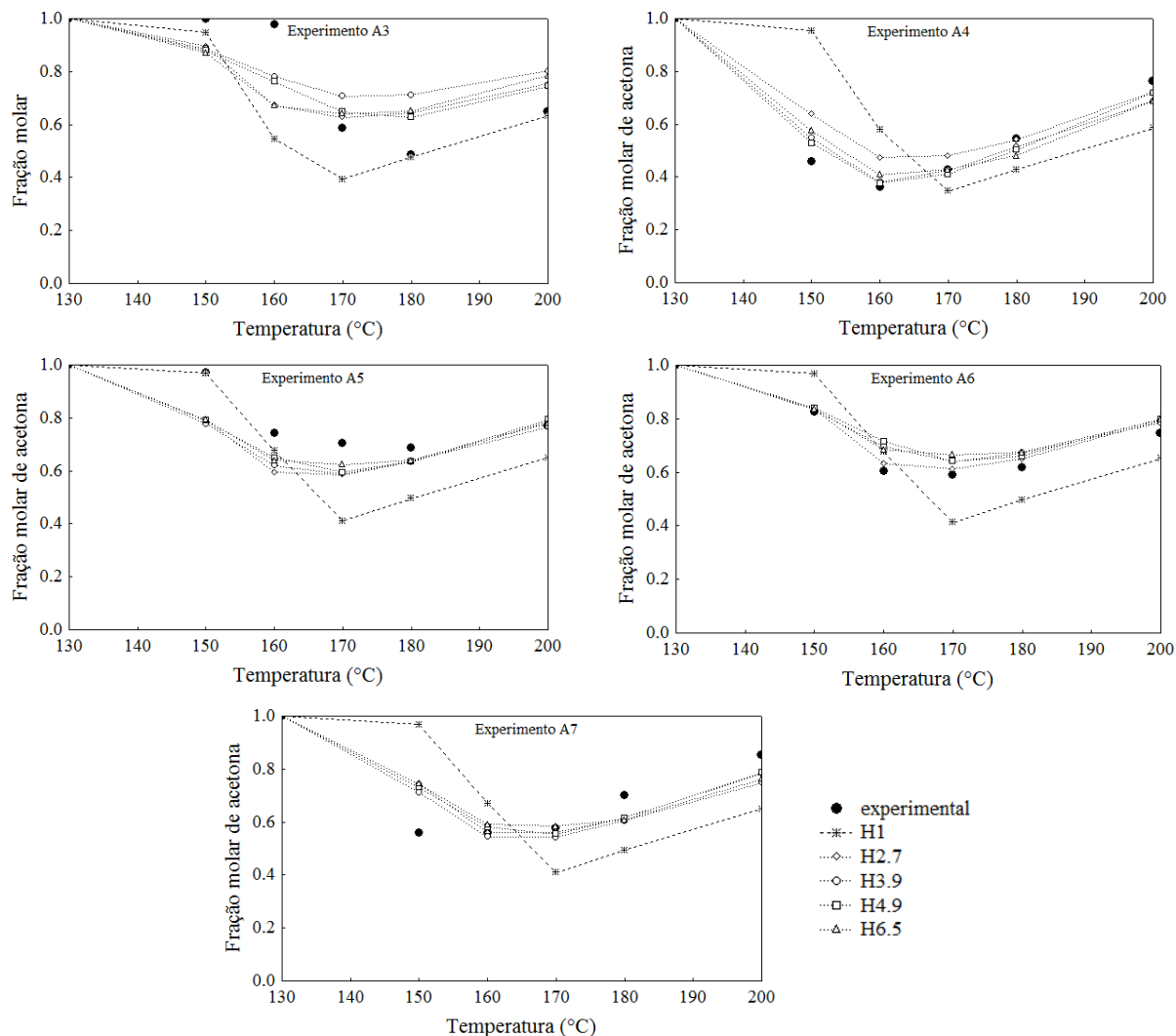


Figura 4.26 – Fração molar de acetona nos modelos cinéticos e dados experimentais da hidrogenação de acetona.

O modelo H1 pode ser considerado inadequado por, além de prever valores distantes dos observados experimentalmente, não apresentar sequer o mesmo perfil com o aumento da temperatura. Portanto, o modelo pseudo-homogêneo não é suficiente para representar essa reação. Os modelos desenvolvidos com base em mecanismos típicos de reações heterogêneas são, claramente, melhores para prever as frações molares de acetona na reação de hidrogenação.

Contudo, não é possível discriminar estatisticamente os modelos baseados em mecanismos de reação heterogênea, determinando qual etapa limita a velocidade de reação.

Todos os quatro modelos, cada qual correspondente a uma hipótese diferente, ajustam igualmente bem os resultados experimentais da hidrogenação de acetona. Nesse caso, qualquer um dos modelos selecionados pode ser utilizado.

#### 4.5.2 Desidratação de isopropanol

Para os modelos cinéticos da reação de desidratação foram considerados os resultados experimentais obtidos nos experimentos de B1 a B7, em todas as temperaturas. Os modelos foram empregados para o ajuste dos valores de fração molar de isopropanol, propeno e éter di-isopropílico. Ao todo foram 126 dados experimentais a ser considerados para o ajuste dos modelos cinéticos, divididos em sete condições experimentais independentes e seis temperaturas de reação.

Inicialmente foi considerada a hipótese de cinética pseudo-homogênea (modelo D1), Equações 3.16 e 3.17, para as reações de desidratação de isopropanol formando propeno e éter di-isopropílico. Nesse caso, foram estimados os parâmetros  $\ln(k_i^{T_{ref}})$  e  $E_i/RT_{ref}$  das equações de Arrhenius reparametrizadas, Equação 3.19, para as duas reações, R2 e R3. Os valores dos parâmetros, seus limites e o desvio-padrão são apresentados na Tabela 4.14 e na Figura 4.27.

Tabela 4.14 – Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão do modelo D1.

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(k_2^{T_{ref}})$	1,73	1,61	1,85	0,06
$\ln(k_3^{T_{ref}})$	1,27	-4,11	6,65	2,72
$E_2/RT_{ref}$	41,51	36,64	46,37	2,46
$E_3/RT_{ref}$	0,00	-97,82	97,82	49,41

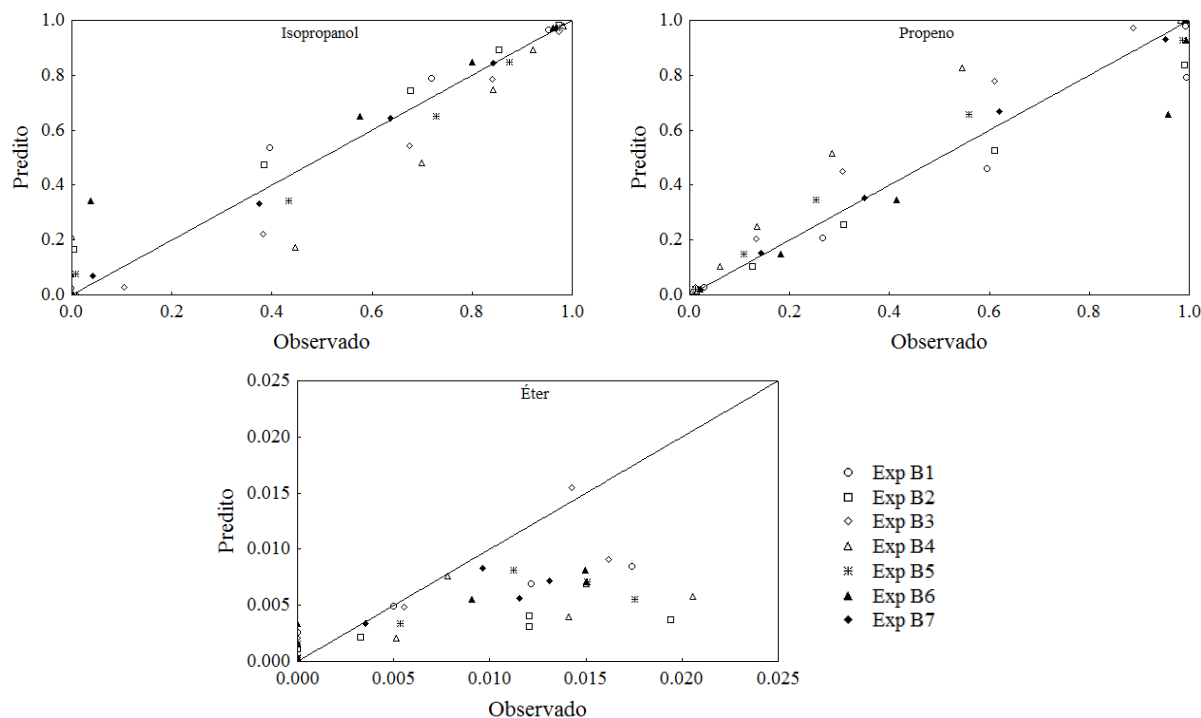


Figura 4.27 – Valores experimentais (observados) e calculados pelo modelo D1 (preditos) da fração molar de isopropanol, propeno e éter di-isopropílico para a desidratação de isopropanol.

O ajuste do modelo pseudo-homogêneo para a fração de isopropanol e propeno é bastante adequado, apresentando aleatoriedade da distribuição dos valores em torno da diagonal, com algumas exceções, são próximos dos valores experimentais. Porém para o éter o ajuste do modelo D1 é muito ruim, pois apresenta evidente tendência a prever frações molares inferiores às observadas, especialmente quando os valores experimentais são superiores a 1 % de éter na fase orgânica. Isto está relacionado a maior imprecisão na medida desta concentração, uma vez que este composto é formado em pequenas proporções. O valor estimado para o parâmetro  $E_3/RT_{ref}$  da reação de formação de éter está relacionado a esta imprecisão, pois sugere que a temperatura não afeta os valores de fração molar do composto, que não condiz com os resultados observados experimentalmente.

Para o melhor ajuste dos dados experimentais foram formulados, além do modelo pseudo-homogêneo, quatro modelos para as reações R2 e R3, baseados nos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood. Inicialmente foi realizada uma avaliação geral dos modelos cinéticos elaborados. Para tanto, foram utilizadas faixas de busca amplas para os parâmetros, além de um número alto de minimizações independentes para que o mínimo global de cada modelo possa ser conhecido. Os resultados dessas estimativas estão apresentados na Tabela 4.15.

Através da estimação inicial não foi possível descartar nenhum dos quatro modelos heterogêneos, pois todos apresentaram ajustes semelhantes. Contudo, observa-se que os modelos D2-D5 proporcionaram ajustes significativamente melhores que o modelo pseudo-homogêneo, sendo este considerado insuficiente para a predição das frações molares dos compostos envolvidos na reação de desidratação de isopropanol.

Tabela 4.15 – Valores da menor função objetivo e variância do modelo para os modelos de desidratação.

Modelo	Função objetivo	Variância do modelo ( $\sigma^2_{\text{mod}}$ )
D1	0,8564	0,0070
D2	0,2791	0,0024
D3	0,2769	0,0024
D4	0,2832	0,0025
D5	0,2733	0,0024

Percebe-se que o éter não é formado em concentrações muito elevadas, desta forma apresentando elevado grau de incerteza na sua medida de fração molar; portanto não é possível a distinção entre dois mecanismos diferentes para a etapa de reação de superfície, R3.2a e R3.2b. Os modelos que consideram a formação de éter pela reação de duas moléculas de isopropanol adsorvidas (R3.2a), D2 e D4, e os modelos que consideram a reação entre uma molécula de álcool adsorvida com outra na fase gasosa (R3.2b), D3 e D5, forneceram resultados estatisticamente iguais. Dessa forma, não foi possível indicar qual o mecanismo mais provável para a formação de éter di-isopropílico. O erro experimental associado é da ordem dos valores mensurados, logo a confiabilidade destes não é suficiente para a distinção entre os modelos propostos.

O efeito da adsorção ou não da água nos sítios ativos do catalisador também não pôde ser observado, R2.4. Entre os modelos que admitem que as moléculas de água permanecem na fase gasosa, D2 e D3, e aqueles que supõem sua adsorção nos sítios do catalisador, D4 e D5, não se apresentam diferenças estatisticamente significativas.

Assim, foi considerado que avaliações mais detalhadas dos modelos D2 e D4 poderiam fornecer informações relevantes acerca da formação de água no sistema.



### ◆ Modelo D2

Para o modelo D2 as reações de superfície, tanto para formação de propeno quanto de éter, foram consideradas como etapas limitantes da velocidade de reação. Nesse modelo foi considerado, ainda, que as moléculas de água formadas permaneciam na fase gasosa, sem interação com os sítios ativos do catalisador. O detalhamento do modelo foi realizado para oito versões do modelo D2, iniciando-se apenas com as constantes cinéticas ( $k_{2,2}$  e  $k_{3,2a}$ ), sendo as constantes de equilíbrio das outras etapas intermediárias adicionadas gradativamente até a montagem da equação completa do modelo. Os resultados dessas estimativas estão relacionados no Apêndice E, na Tabela E5.

A menor função objetivo para o modelo D2 foi igual a 0,2791, obtida quando todos os 10 parâmetros do modelo foram estimados. Contudo, estatisticamente todos os submodelos que proporcionem funções objetivo menores que o valor limite 0,3251, são considerados igualmente aceitáveis para o ajuste. Nesse sentido, três modelos parciais foram considerados estatisticamente iguais ao modelo completo. O modelo parcial mais simples, estatisticamente igual a D2, é o D2.2. Este possui apenas a adsorção do isopropanol ( $K_{2,1}$ ), além das constantes cinéticas ( $k_{2,2}$  e  $k_{3,2a}$ ), totalizando 6 parâmetros a ser estimados.

Os outros dois modelos em que se obteve bom ajuste foram o D2.5 e o D2.6, e ambos derivam de D2.2. O modelo D2.5 é composto pela adição da constante de dessorção de propeno ( $K_{2,3}$ ). Enquanto no modelo D2.6 tem-se o acréscimo da constante de dessorção de éter ( $K_{3,3}$ ). Como a diferença entre o modelo D2.2 e o completo, D2, está justamente na presença destas duas constantes, é possível afirmar que os termos proporcionais às pressões parciais de propeno e de éter no denominador das equações de velocidade de reação não contribuem para a melhora do ajuste, podendo ser descartados do modelo.

Entretanto, para a fração de éter na saída do reator, Figura 4.28, o modelo completo D2 segue melhor a tendência dos dados experimentais. Para os modelos parciais a fração de éter apresenta comportamento muito semelhante.

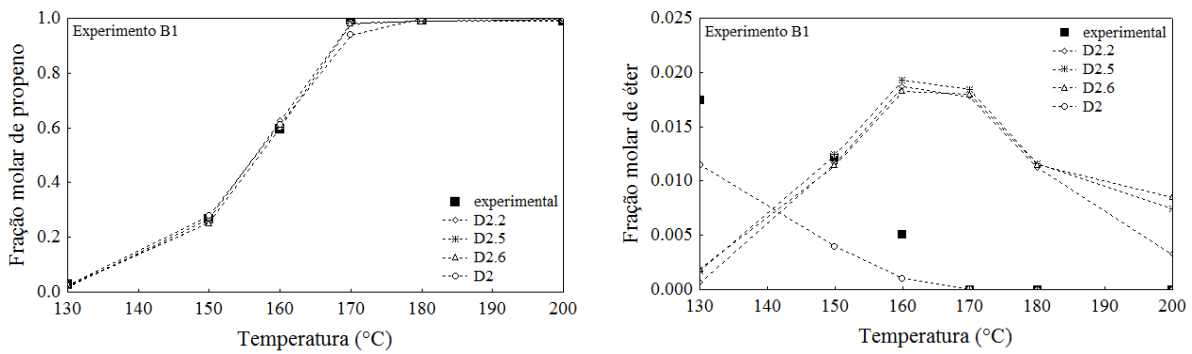


Figura 4.28 – Fração molar de propeno e éter nos submodelos modelos cinéticos de D2 e dados do Experimento B1 de desidratação de isopropanol.

Por outro lado, os ajustes para a fração molar de propeno, e de isopropanol, foram excelentes em todos os quatro modelos. Todos os modelos apresentaram sensibilidade para refletir as variações operacionais entre os experimentos. Como o propeno é o produto de interesse e a concentração de éter apresenta um grande erro experimental, considerou-se que o modelo mais simples, D2.2, é suficiente para representar adequadamente a reação de desidratação.

Dessa forma, as velocidades de reação de desidratação de isopropanol a propeno ( $r_2$ ) e a éter di-isopropílico ( $r_3$ ) podem ser representadas pelas Equações 4.5 e 4.6. Os parâmetros deste modelo estão na Tabela 4.16. Ainda, os valores preditos pelo modelo D2.2 podem ser comparados com aqueles mensurados experimentalmente através da Figura E5, no Apêndice E.

$$r_2 = \frac{k_{2,2} K_{2,1} \left( P_{isop} - \frac{P_{prope} P_{H_2O}}{K_{eq,R2}} \right)}{(1 + K_{2,1} P_{isop})} \quad (4.5)$$

$$r_3 = \frac{k_{3,2a} K_{2,1} \left( K_{2,1} P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,R3}} \right)}{(1 + K_{2,1} P_{isop})^2} \quad (4.6)$$

Tabela 4.16 – Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão de parâmetros do modelo D2.2.

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(K_{2.1}^{T_{ref}})$	5,98	4,37	7,60	0,82
$\ln(k_{2.2}^{T_{ref}})$	-1,92	-2,12	-1,72	0,10
$\ln(k_{3.2a}^{T_{ref}})$	-5,26	-5,60	-4,93	0,17
$\Delta H_{2.1}/RT_{ref}$	49,37	16,13	82,60	16,79
$E_{2.2}/RT_{ref}$	27,41	22,31	32,52	2,58
$E_{3.2a}/RT_{ref}$	3,81	-38,58	46,19	21,41

#### ◆ Modelo D4

No modelo D4 as reações de superfície, tanto para formação de propeno quanto de éter, são as etapas limitantes da velocidade. Nesse modelo há ainda a hipótese de que as moléculas de água formadas adsorvem nos sítios ativos do catalisador. O detalhamento do modelo poderia ter sido desdobrado em dezesseis versões, pois este é composto por 12 parâmetros a serem estimados; contudo, como este modelo contém o modelo D2, muitas das combinações de parâmetros possíveis já foram avaliadas anteriormente, restando apenas sete novos modelos parciais. Os resultados de todas as estimações parciais do modelo D4 estão no Apêndice E, na Tabela E6.

A menor função objetivo obtida foi 0,2832, quando todos os 12 parâmetros do modelo foram estimados. Contudo, estatisticamente todos os conjuntos de parâmetros que proporcionem funções objetivo menores que o valor limite 0,3380 são considerados estatisticamente indistinguíveis. Nesse sentido, três novos modelos parciais foram considerados estatisticamente iguais ao modelo D4 completo.

Os modelos que apresentaram melhores ajustes são aqueles equivalentes aos melhores ajustes obtidos para o modelo D2, apenas acrescentando como modificação um termo proporcional à pressão parcial de água. Por exemplo, o modelo D4.13 seria similar ao modelo D2.6, o mais simples incluindo o termo proporcional à pressão parcial de éter, mas acrescentando a adsorção da água. No entanto, o modelo D4.13 não difere significativamente do modelo D2.6, reforçando que a pressão parcial da água não contribui para a qualidade do ajuste. Dessa forma, o modelo completo D2 é, ainda, o mais simples que melhor se ajusta a fração parcial de éter na saída do reator.

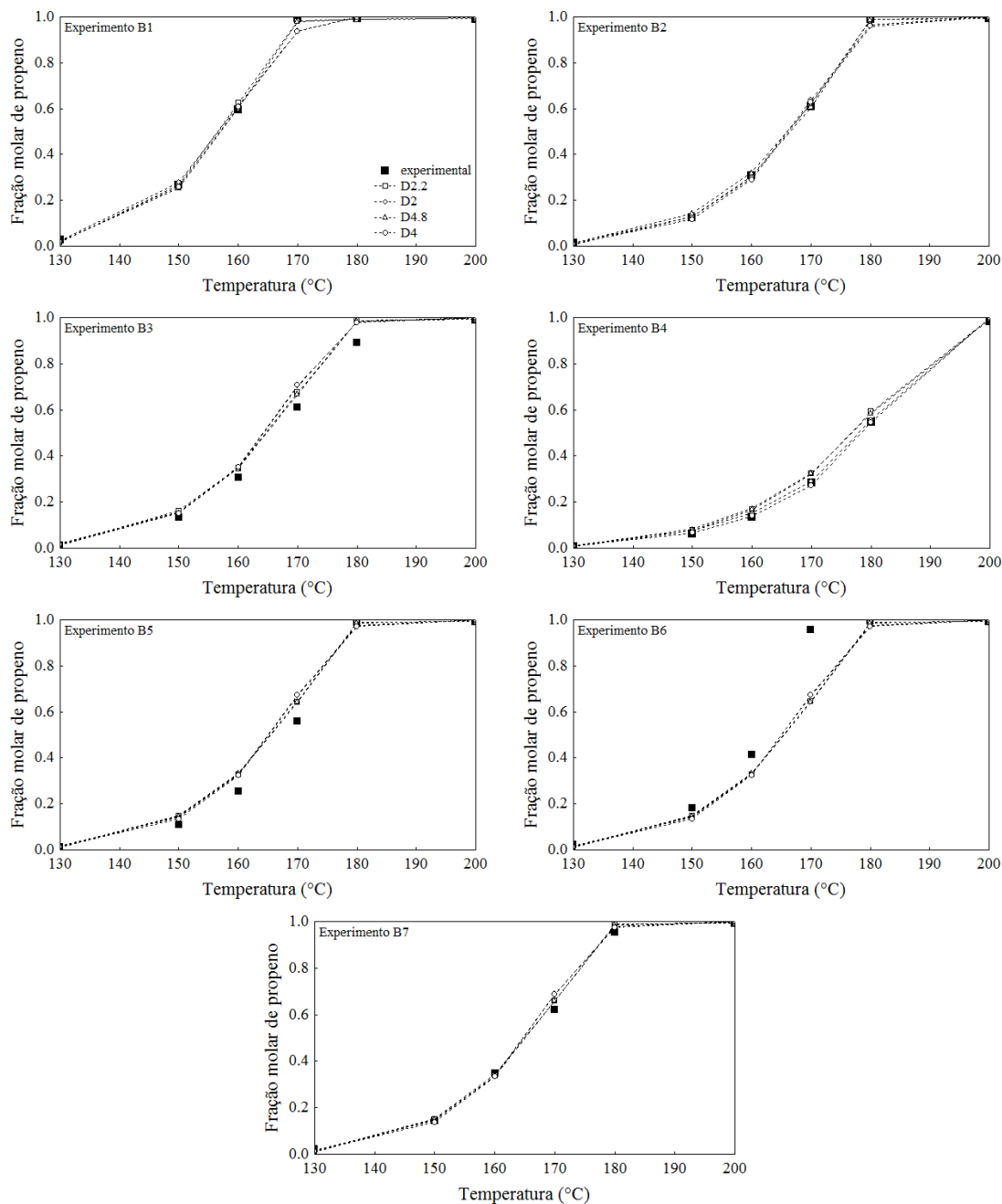


Figura 4.29 – Fração molar de propeno nos modelos cinéticos e dados experimentais da desidratação de isopropanol.

Da mesma forma, no que se refere à predição da fração molar de propeno, a adição do termo proporcional à pressão parcial de água no denominador nas equações não melhorou a qualidade dos ajustes, podendo ser considerada totalmente desnecessária na modelagem cinética do processo. Assim, o modelo mais simples para a predição da fração molar de propeno ainda é o D2.2.

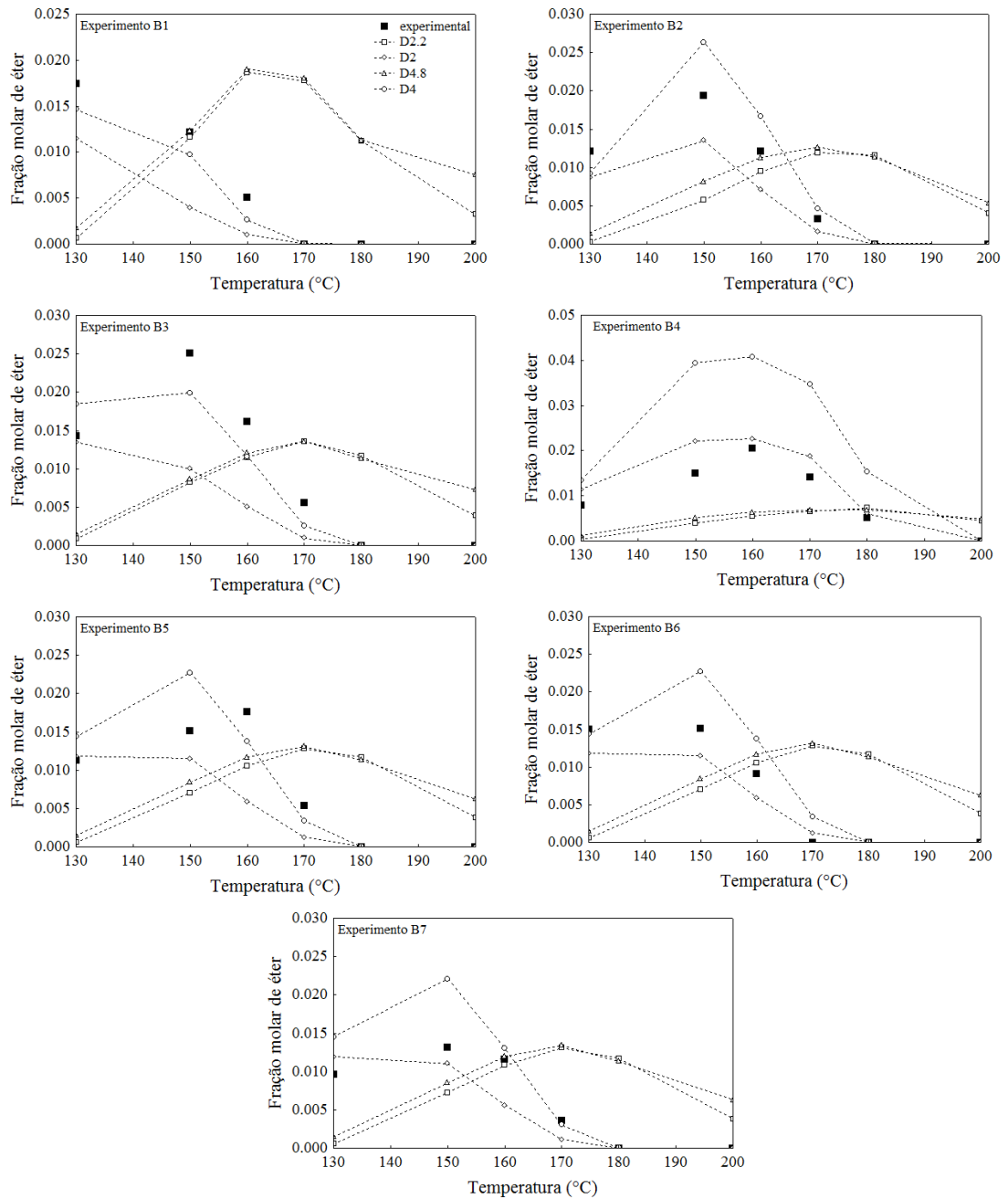


Figura 4.30 – Fração molar de éter nos modelos cinéticos e dados experimentais da desidratação de isopropanol.

Comparações entre os dados experimentais e os modelos de desidratação D2.2 e D2, assim como seus equivalentes com o termo de adsorção de água, D4.8 e D4, são apresentadas nas Figura 4.29 e 4.30. Observa-se que apenas há diferenças entre os modelos completos com e sem adsorção de água, D2 e D4, para a fração molar de éter; contudo, considerando a

precisão dos valores experimentais para este composto, isto não é suficiente para indicar que esta etapa seja relevante para o modelo matemático do processo.

A fração molar de propeno pode ser adequadamente predita por qualquer um dos quatro modelos. Dessa forma, deve-se optar pela utilização do modelo mais simples, D2.2, com apenas seis parâmetros, pois o uso do modelo mais completo, D4, com 12 parâmetros, diminui a confiabilidade dos valores dos parâmetros sem proporcionar um ajuste significativamente melhor dos dados experimentais.

#### 4.5.3 Produção de propeno a partir de acetona

Nas reações de hidrogenação e de desidratação em uma única etapa foram considerados os dados experimentais obtidos nas condições reacionais de C1 a C11, em todas as temperaturas. Dessa forma, as variáveis experimentais foram fração molar de acetona, isopropanol, propeno, éter di-isopropílico e propano, totalizando 330 dados experimentais, estes divididos em 11 condições experimentais independentes e seis temperaturas de reação.

Tabela 4.17 – Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão de parâmetros do modelo HD1.

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(k_1^{T_{ref}})$	1,56	1,34	1,78	0,11
$\ln(k_2^{T_{ref}})$	2,69	2,26	3,11	0,21
$\ln(k_3^{T_{ref}})$	6,45	5,01	7,90	0,73
$\ln(k_4^{T_{ref}})$	1,81	1,22	2,41	0,30
$E_1/RT_{ref}$	43,75	34,98	52,52	4,46
$E_2/RT_{ref}$	26,09	19,43	32,74	3,38
$E_3/RT_{ref}$	13,60	-52,72	79,92	33,71
$E_4/RT_{ref}$	4,72	-3,71	13,14	4,28

Inicialmente foi usado o modelo de reação pseudo-homogênea (HD1), composto pelas Equações 3.15-3.18, para as reações de hidrogenação de acetona, desidratação de isopropanol a propeno, desidratação do álcool a éter di-isopropílico e hidrogenação de propeno a propano.

Nesse caso, foram estimados os parâmetros  $\ln(k_i^{T_{ref}})$  e  $E_i/RT_{ref}$  das equações de Arrhenius reparametrizadas, Equação 3.19, para as quatro reações. Os valores dos parâmetros, seus limites e desvio padrão estão na Tabela 4.17.

Nos modelos cinéticos da reação de desidratação, na presença apenas da zeólita Beta, foi difícil a predição das frações molares de éter, devido à imprecisão dos seus dados experimentais. Por isso, para um novo modelo pseudo-homogêneo foi desconsiderada a formação de éter, R3. Os resultados obtidos estão na Tabela 4.18. Comparando-se os dados das Tabelas 4.17 e 4.18, observa-se que a retirada desta reação do modelo não prejudicou os resultados dos ajustes obtidos, e ainda facilitou o procedimento de estimação no sentido de reduzir os números de equações a serem resolvidas e de parâmetros a serem estimados.

Tabela 4.18 – Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão dos parâmetros do modelo HD1 sem a reação de formação de éter.

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(k_1^{T_{ref}})$	1,48	1,26	1,71	0,11
$\ln(k_2^{T_{ref}})$	2,73	2,30	3,15	0,21
$\ln(k_4^{T_{ref}})$	1,85	1,31	2,38	0,27
$E_1/RT_{ref}$	43,60	32,21	55,00	5,79
$E_2/RT_{ref}$	24,94	17,97	31,90	3,54
$E_4/RT_{ref}$	4,06	-3,80	11,93	4,00

A comparação do modelo com e sem a reação de formação de éter também foi realizada para o modelo cinético baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (HD2), Equações 3.20-3.23. A qualidade dos ajustes pode ser analisada pelo valor das funções objetivo obtidas, Tabela 4.19. A remoção da reação de formação de éter di-isopropílico (R3) não alterou significativamente o valor da função objetivo, indicando que os modelos são equivalentes, como ilustrado na Figura 4.31 para as condições experimentais C2, C6 e C9. Observa-se que a exclusão da reação de formação do éter do modelo cinético do processo de produção de propeno a partir de acetona não prejudica significativamente os resultados obtidos. Visto que este composto é formado em pequenas quantidades e não é um produto de interesse deste estudo.

Tabela 4.19 – Valores da menor função objetivo obtida para os modelos para produção de propeno a partir de acetona.

Modelo	Função objetivo
HD1	7,5663
HD1 – sem formação de éter	7,7207
HD2	4,2602
HD2 – sem formação de éter	4,2547

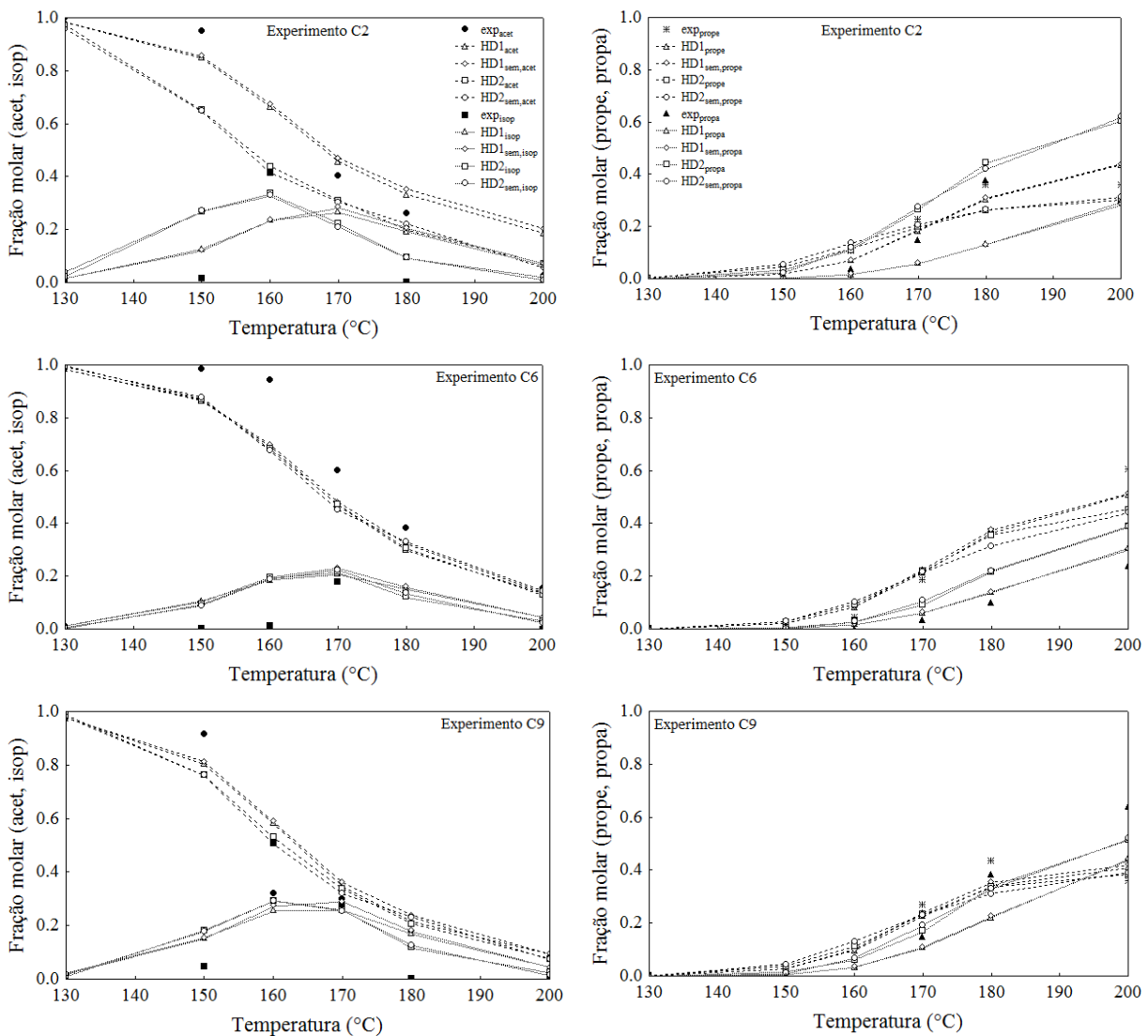


Figura 4.31 – Fração molar de acetona, isopropanol, propeno e propano nos modelos cinéticos e dados experimentais da produção de propeno a partir de acetona.

Observa-se, ainda, que o modelo que leva em conta as etapas de adsorção e dessorção proporcionou menor valor da função objetivo que o modelo de reação pseudo-homôgenea,



indicando que o modelo mais completo se aproxima mais dos dados experimentais. Portanto, segue uma análise mais detalhada do modelo HD2 sem a reação de formação de éter.

Dada a complexidade do modelo completo HD2 sem a reação de formação de éter, composto por 20 parâmetros, o processo foi realizado de maneira progressiva, até que fosse obtido um ajuste tão bom quanto o do modelo completo. Dessa forma, foram avaliados 19 modelos parciais para a cinética da produção de propeno a partir de acetona. As funções objetivo obtidas e as constantes incluídas no modelo estão na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Funções objetivo e constantes consideradas no detalhamento do modelo HD2.

Modelo	F <sub>obj</sub>	n° parâmetros	Constantes consideradas
HD2	4,2547	20	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>1,1</sub> ; K <sub>1,2</sub> ; K <sub>1,4</sub> ; K <sub>2,1</sub> ; K <sub>2,3</sub> ; K <sub>4,1</sub> ; K <sub>4,4</sub>
HD2.1	7,7207	6	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub>
HD2.2	5,1534	10	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>1,1</sub> ; K <sub>2,1</sub>
HD2.3	5,3636	10	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>1,1</sub> ; K <sub>2,3</sub>
HD2.4	6,1181	10	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>1,2</sub> ; K <sub>2,1</sub>
HD2.5	6,6399	10	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>1,2</sub> ; K <sub>2,3</sub>
HD2.6	5,2669	10	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>1,4</sub> ; K <sub>2,1</sub>
HD2.7	5,1401	10	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>1,4</sub> ; K <sub>2,3</sub>
HD2.8	5,6177	10	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,1</sub> ; K <sub>2,1</sub>
HD2.9	5,2294	10	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,1</sub> ; K <sub>2,3</sub>
HD2.10	4,8046	10	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,1</sub>
HD2.11	4,8094	10	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,3</sub>
HD2.12	4,4557	12	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,1</sub> ; K <sub>1,1</sub>
HD2.13	4,8055	12	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,1</sub> ; K <sub>1,2</sub>
HD2.14	4,3804	12	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,1</sub> ; K <sub>1,4</sub>
HD2.15	4,8020	12	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,1</sub> ; K <sub>4,1</sub>
HD2.16	4,7494	12	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,1</sub> ; K <sub>2,3</sub>
HD2.17	4,3077	12	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,3</sub> ; K <sub>1,1</sub>
HD2.18	4,7720	12	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,3</sub> ; K <sub>1,2</sub>
HD2.19	4,2234	12	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,3</sub> ; K <sub>1,4</sub>
HD2.20	4,2994	12	k <sub>1,3</sub> ; k <sub>2,2</sub> ; k <sub>4,3</sub> ; K <sub>4,4</sub> ; K <sub>2,3</sub> ; K <sub>4,1</sub>

Como a função objetivo do modelo completo é 4,2547, todos os modelos parciais com valores de funções objetivo menores que 4,8175 são consideradas estatisticamente equivalentes, com 95 % de confiança. Assim, tanto o modelo HD2.10 quanto HD2.11, ambos com 10 parâmetros, poderiam, de acordo com critérios estatísticos, representar o processo. Contudo, a adição de apenas mais dois parâmetros, com a consideração de mais uma

constante de equilíbrio de uma etapa intermediária, é possível obter significativa melhora da qualidade do ajuste.

Analisando os modelos parciais para a produção de propeno a partir de acetona (HD2) sem a reação de formação de éter verificou-se que o processo pode ser adequadamente ajustado utilizando-se um modelo parcial, mais simples e com menor número de parâmetros, sem prejuízos à qualidade do ajuste. Nesse sentido, o modelo HD2.19 é a melhor opção para a predição das frações molares dos compostos, possibilitando a redução de 20 para 12 parâmetros.

As velocidades das reações envolvidas no processo de produção de propeno a partir de acetona podem ser dadas, de maneira mais simplificada, porém eficiente, pelas Equações 4.7-4.9. Os valores dos parâmetros  $\ln(k_{i,m}^{T_{ref}})$  e  $E_{i,m}/RT_{ref}$ , relacionados às constantes cinéticas das reações, e  $\ln(K_{i,n}^{T_{ref}})$  e  $\Delta H_{i,n}/RT_{ref}$ , relacionados a cada constante de equilíbrio das etapas intermediárias, estão na Tabela 4.21. Ajustes dos dados experimentais pelo modelo HD2.19 podem ser visualizados no Apêndice E, Figura E6.

$$r_1 = \frac{k_{1.3} \left( P_{acet} P_{H_2} - \frac{P_{isop}}{K_{eq,R1}} \right)}{\left( 1 + K_{1.4} P_{isop} + K_{4.4} P_{prope} \right)^3} \quad (4.7)$$

$$r_2 = \frac{k_{2.2} \left( P_{isop} - \frac{P_{prope} P_{H_2O}}{K_{eq,R2}} \right)}{1 + K_{2.3} P_{prope}} \quad (4.8)$$

$$r_4 = \frac{k_{4.3} \left( P_{prope} P_{H_2} - \frac{P_{prope}}{K_{eq,R4}} \right)}{\left( 1 + K_{1.4} P_{isop} + K_{4.4} P_{prope} \right)^3} \quad (4.9)$$

Embora a estimação dos parâmetros e montagem do modelo do processo completo de produção de propeno a partir de acetona em uma única etapa seja bastante complexo, o ajuste obtido pelo modelo proposto é aceitável para representar as frações molares de acetona, de isopropanol e de propano e muito bom para a fração molar de propeno. No entanto, há que se

destacar que a confiabilidade dos parâmetros obtidos pode ser melhorada com a realização de novos experimentos em condições específicas planejadas para esse fim.

Tabela 4.21 – Parâmetros cinéticos, intervalo e desvio padrão com o modelo HD2.19.

Parâmetro	Valor	Lim <sub>Inf</sub>	Lim <sub>Sup</sub>	DesvPad
$\ln(k_{1.3}^{T_{ref}})$	4,818	3,593	6,043	0,622
$\ln(K_{1.4}^{T_{ref}})$	4,368	1,633	7,104	1,389
$\ln(k_{2.2}^{T_{ref}})$	14,746	-34,418	63,909	24,963
$\ln(K_{2.3}^{T_{ref}})$	18,365	-30,690	67,421	24,908
$\ln(k_{4.3}^{T_{ref}})$	6,109	4,886	7,333	0,621
$\ln(K_{4.4}^{T_{ref}})$	7,058	7,028	7,088	0,015
$E_{1.3}/RT_{ref}$	128,343	128,342	128,344	0,001
$\Delta H_{1.4}/RT_{ref}$	5,074	-16,192	26,341	10,798
$E_{2.2}/RT_{ref}$	34,313	-10,390	79,016	22,699
$\Delta H_{2.3}/RT_{ref}$	-15,911	-63,100	31,278	23,961
$E_{4.3}/RT_{ref}$	88,267	70,461	106,072	9,041
$\Delta H_{4.4}/RT_{ref}$	16,807	9,835	23,778	3,540

#### 4.6 Avaliação do Efeito das Condições de Reação Através da Simulação do Modelo

A partir das escolhas dos modelos mais adequados e dos parâmetros estimados é possível analisar melhor a influência das variáveis do processo sobre a composição dos produtos de reação. Foram selecionados os modelos H2.7, para hidrogenação de acetona, D2.2, para desidratação de isopropanol, e HD2.19, para a produção de propeno a partir de acetona. As variáveis operacionais foram variadas de acordo com os valores da Tabela 3.8.

Para a hidrogenação de acetona foram analisados os efeitos da razão molar entre hidrogênio e acetona ( $H_2/acet$ ) e fração molar de acetona ( $y_{acet,alim}$ ) na alimentação, além da velocidade mássica espacial (WHSV). Observa-se, Figura 4.32a, que quanto menor a velocidade espacial, maior é a conversão de acetona, pois menor é sua fração molar na fase orgânica. Esse efeito era esperado, pois a menor velocidade espacial é relacionada ao maior tempo de residência no reator, ou seja, maior tempo de contato entre os reagentes e o

catalisador. Ocorre, ainda, o deslocamento do valor mínimo de fração de acetona para temperaturas mais baixas, com a diminuição de WHSV.

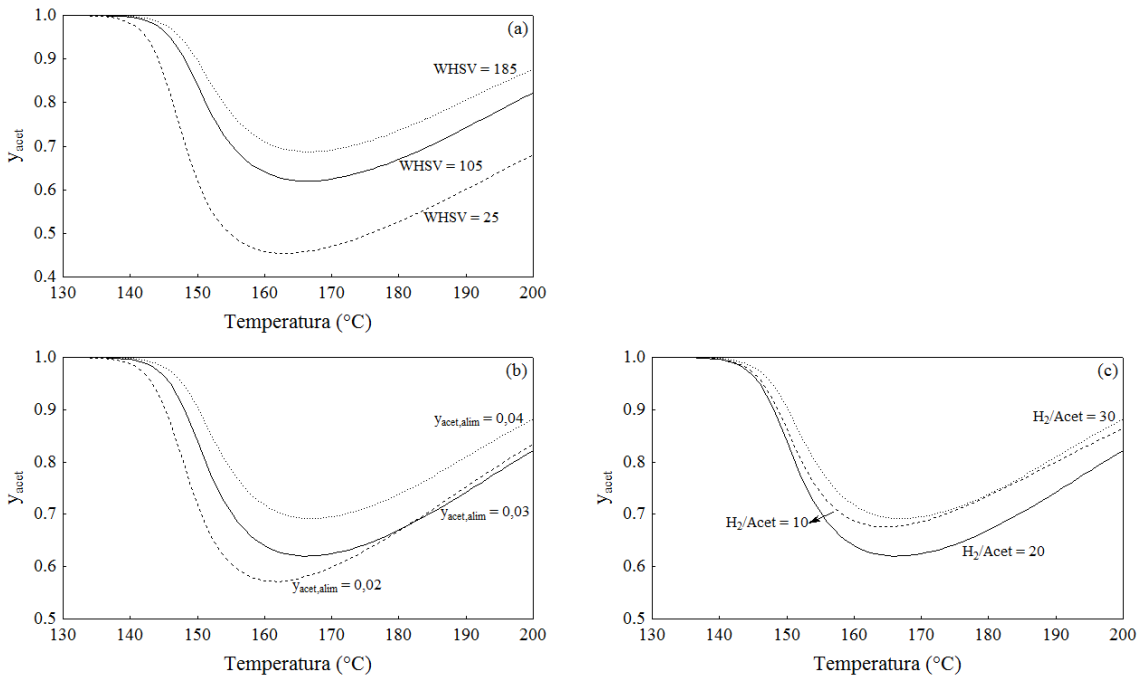


Figura 4.32 – Efeito das variáveis de reação sobre a fração molar de acetona na hidrogenação, fixando (a)  $H_2/\text{Acet} = 20$  e  $y_{\text{acet,alim}} = 0,03$ ; (b)  $H_2/\text{Acet} = 20$  e WHSV = 105; (c)  $y_{\text{acet,alim}} = 0,03$  e WHSV = 105.

A redução da fração molar de acetona na alimentação, Figura 4.32b, provoca o aumento da conversão desta de maneira quase linear entre os valores testados, abaixo de 180°C. Acima desta temperatura, não há diferença significativa entre a fração de acetona na saída do reator com condições de alimentação de  $y_{\text{acet,alim}}$  igual a 0,02 e 0,03. É provável que a conversão de acetona seja limitada pelo equilíbrio químico nestas condições. Quanto a razão molar entre  $H_2$  e acetona, percebe-se claramente que existe um valor ótimo para esta variável de reação, Figura 4.32c. Dentre os valores analisados, a maior conversão de acetona é alcançada com o valor de  $H_2/\text{Acet} = 20$ , em condições intermediárias das outras variáveis.

Na desidratação de isopropanol foram analisados os efeitos da fração molar de alimentação de isopropanol e da velocidade espacial mássica. Os efeitos de ambas as variáveis foram coerentes com o esperado, houve aumento da fração molar de propeno com a diminuição da velocidade mássica espacial, Figura 4.33a, e com a diminuição da fração molar de isopropanol na alimentação, Figura 4.33b.

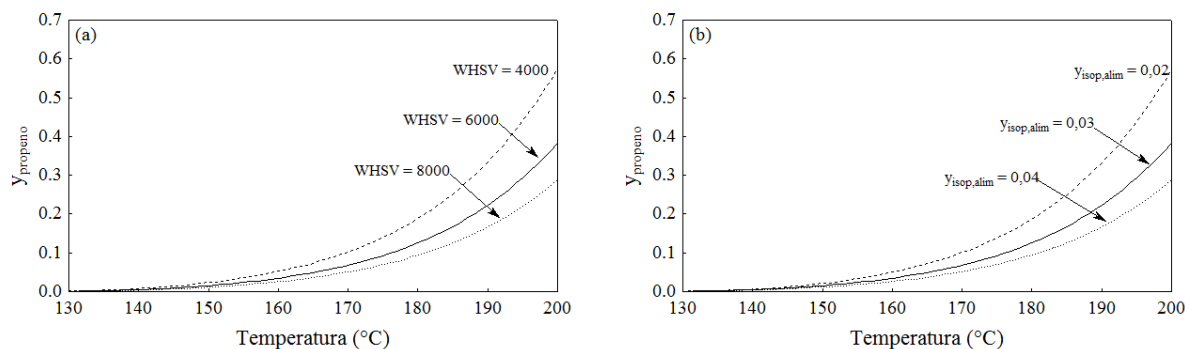


Figura 4.33 – Efeito das variáveis de reação sobre a fração molar de propeno na desidratação de isopropanol, fixando (a)  $y_{isop,alim} = 0,03$  e (b)  $WHSV = 6000$ .

Na produção de propeno diretamente a partir de acetona foram observados os efeitos da razão molar de hidrogênio e acetona, da fração molar de acetona na alimentação, da velocidade mássica espacial e da fração mássica de catalisador derivado de hidróxido duplo lamelar. Verificou-se que entre as razões molares  $H_2/Acet$  de 10 e de 20 não houve diferenças nas frações molares dos produtos, propeno e propano, contudo, com a razão de 30 ambas as frações molares apresentaram-se inferiores às obtidas com razões menores, Figura 4.34a,e. O deslocamento do equilíbrio da reação de hidrogenação, causado pelo consumo do isopropanol na reação simultânea de desidratação, resultou na menor necessidade de excesso de hidrogênio na alimentação, pois com razão  $H_2/Acet$  de 10 é possível obter a mesma fração molar de propeno na saída do reator que com razão de 20.

A redução da fração molar de acetona na alimentação provoca o aumento da fração de propeno na fase orgânica na saída do reator, em temperaturas inferiores a 185 °C, Figura 4.34b,f. Em temperaturas superiores a 185 °C ocorre o favorecimento da formação de propano com  $y_{acet,alim}$  igual a 0,02. A menor velocidade mássica espacial favorece a formação dos produtos, como nos outros sistemas reacionais analisados, contudo, em temperaturas superiores a 190 °C, o maior tempo de residência provoca a hidrogenação do propeno a propano em maior extensão, Figura 4.34c,g. Por outro lado, não foi possível observar o efeito da fração mássica de catalisador de hidrogenação sobre as frações molares de propeno e propano, Figura 4.34d,h, talvez por esta variável possuir menor efeito na produção de propeno a partir de acetona que as outras variáveis, ou talvez pela variação utilizada possuir baixa amplitude.

É possível verificar que existem valores ótimos para algumas variáveis operacionais. A razão molar entre hidrogênio e acetona apresentou forte efeito na fração molar dos produtos de reação tanto na hidrogenação de acetona como na produção de propeno em uma etapa a partir de acetona. A velocidade mássica espacial também se mostrou uma variável bastante

significativa nos três sistemas reacionais analisados, sendo possível a obtenção de um valor ótimo para a maximização de propeno quando os dois catalisadores são empregados em conjunto.

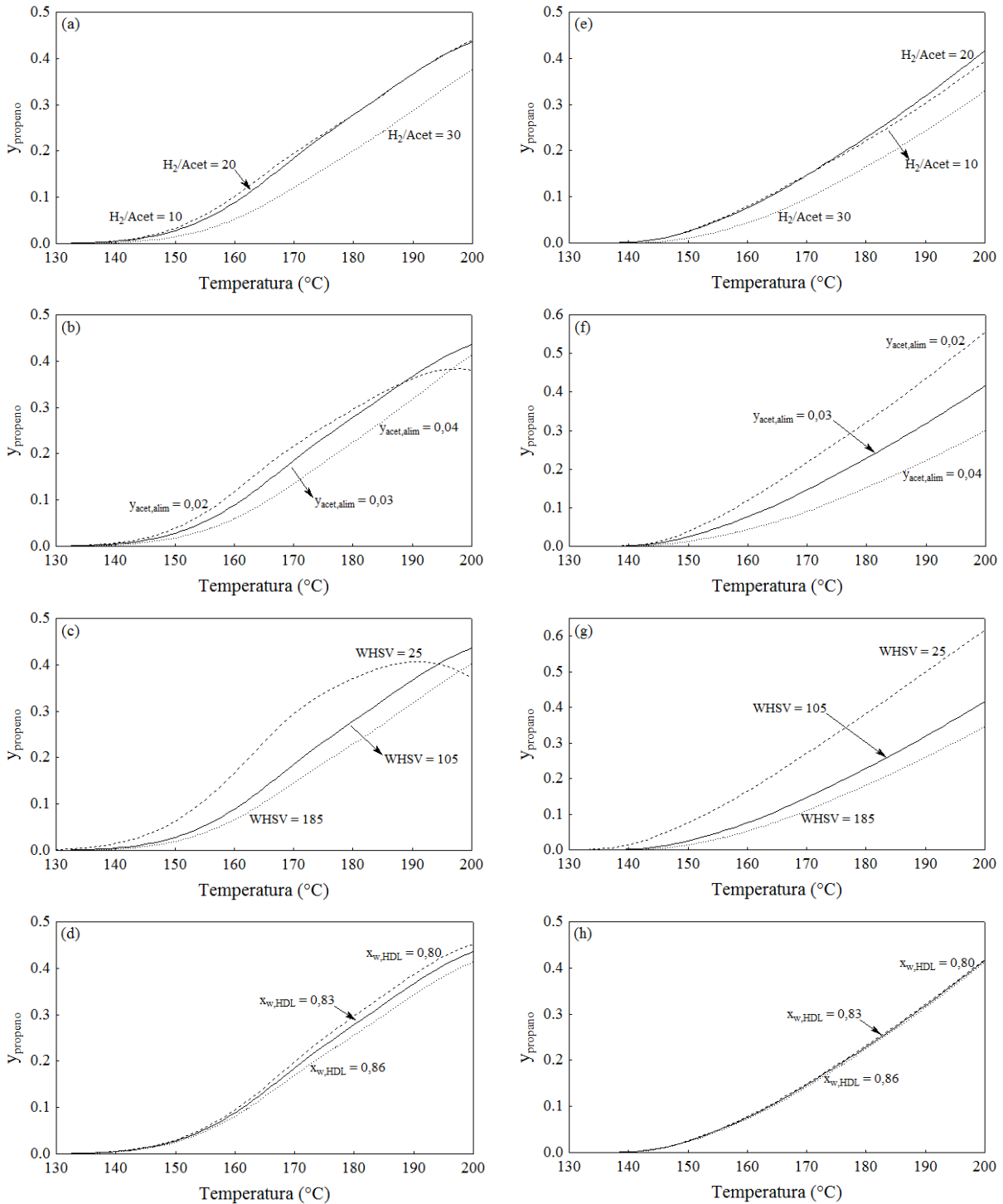


Figura 4.34 – Efeito das variáveis de reação sobre as frações molares de propeno (a-d) e propano (e-h), fixando (a,e)  $y_{\text{acet,alim}} = 0,03$ ,  $\text{WHSV} = 105$  e  $x_{w,\text{HDL}} = 0,83$ ; (b,f)  $\text{H}_2/\text{Acet} = 20$ ,  $\text{WHSV} = 105$  e  $x_{w,\text{HDL}} = 0,83$ ; (c,g)  $\text{H}_2/\text{Acet} = 20$ ,  $y_{\text{acet,alim}} = 0,03$  e  $x_{w,\text{HDL}} = 0,83$ ; (d,h)  $\text{H}_2/\text{Acet} = 20$ ,  $y_{\text{acet,alim}} = 0,03$  e  $\text{WHSV} = 105$ .

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, propeno foi obtido a partir de acetona através de um processo em uma única etapa. O processo consiste na hidrogenação da acetona a isopropanol seguida da desidratação do álcool formado, produzindo a olefina de interesse. Para tanto, foram utilizados dois catalisadores com funcionalidades distintas. Os catalisadores foram o óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de material do tipo hidrotalcita, para a hidrogenação, e a forma ácida da zeólita Beta, para a desidratação. O material tipo hidrotalcita foi sintetizado pelo método da coprecipitação a pH variável seguido de calcinação para a obtenção da sua forma óxida. Já a zeólita foi obtida por síntese hidrotérmica, seguida de troca iônica para a obtenção de sua forma ácida. Os sólidos foram, ainda, devidamente caracterizados, através de técnicas de absorção atômica em chama, difração de raios-X, fisissorção de nitrogênio e espectroscopia no infravermelho.

Observou-se que a reação de hidrogenação de acetona é fortemente limitada pelo equilíbrio químico na faixa de temperatura entre 130 e 200 °C. Essa reação é bastante exotérmica, sendo que a conversão de equilíbrio de acetona varia de cerca de 90 %, a 130 °C, até aproximadamente 40 %, a 200 °C. Experimentalmente, obteve-se as frações molares de acetona e isopropanol, único produto da reação, em sete condições de alimentação distintas, variando-se a composição e vazão de alimentação do reator, além da temperatura de reação. As condições experimentais foram determinadas através de planejamento de experimentos fatorial. Nas temperaturas mais baixas, as frações molares de isopropanol apresentam valores muito pequenos, indicando que o sistema reacional está limitado pela cinética da reação. Porém, para temperaturas mais elevadas, a fração molar de isopropanol aumenta até atingir um valor máximo, e depois decai, aproximando-se das condições de equilíbrio, indicando um limite termodinâmico para esta reação em temperaturas mais elevadas.

Foram propostos cinco modelos cinéticos para a hidrogenação de acetona, considerando mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, com etapas distintas sendo a limitante da velocidade de reação, além do modelo de cinética pseudo-homogênea. Verificou-se que o modelo de cinética pseudo-homogênea não proporciona uma boa predição das frações molares de acetona e isopropanol na saída do reator, sendo necessária a utilização de modelos mais complexos. Dessa forma, obtiveram-se modelos de cinética heterogênea simplificados, com menor número de parâmetros, capazes de representar adequadamente os dados experimentais. Não foi possível determinar exatamente qual a etapa limitante da velocidade

de hidrogenação, sendo consideradas aceitáveis quaisquer uma das etapas de reação de superfície ou mesmo a adsorção dissociativa de hidrogênio sobre o catalisador. Assim, o modelo mais simples, que considerada a reação de superfície em uma única etapa como a limitante de velocidade, foi utilizado na avaliação dos efeitos das variáveis de processo sobre os produtos de reação. Constatou-se que existe uma razão molar ótima entre hidrogênio e acetona na alimentação do reator, e que a velocidade espacial apresenta forte influência na fração molar de acetona na saída do reator.

Para a desidratação de isopropanol, de acordo com o equilíbrio químico, o propeno é o produto preferencial. Esta é uma reação endotérmica, favorecida em temperaturas mais elevadas. Nos testes reacionais, empregando apenas zeólita Beta no leito catalítico, observou-se a formação de propeno como produto principal, com formação de éter di-isopropílico apenas em pequenas quantidades. A formação de propeno foi mais pronunciada com o aumento da temperatura de reação, sendo o oposto observado para a formação de éter, e a conversão de isopropanol foi completa em algumas condições experimentais. Estas condições foram determinadas através de planejamento de experimentos fatorial completo, onde a fração molar de álcool na alimentação e a vazão volumétrica de gases foram variadas.

Foram propostos quatro modelos cinéticos, considerando mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, para a desidratação de isopropanol. As etapas de reação de superfície para a formação de propeno e de éter foram assumidas como limitantes da velocidade de desidratação de isopropanol. Verificou-se que não era possível a discriminação entre dois modelos em que diferentes formas de reação de superfície para a formação de éter eram consideradas, devido a quantidade deste composto formada experimentalmente ser muito baixa. Contudo, foi possível determinar que a hipótese de que há a adsorção de moléculas de água nos sítios ativos do catalisador não é necessária para o bom ajuste dos dados experimentais. Obteve-se, assim, um modelo cinético simplificado, cujos parâmetros foram estimados, que proporciona uma boa predição das frações molares dos compostos na fração orgânica na saída do reator. Este modelo foi empregado para avaliação do efeito das condições de reação, onde se constatou que a formação de propeno é favorecida em menores frações molares de isopropanol na alimentação e em menores velocidades mássicas espaciais.

Para a avaliação do equilíbrio químico do processo completo de formação de propeno a partir de acetona, foram consideradas quatro reações simultâneas: hidrogenação de acetona, desidratação de isopropanol a propeno e a éter, e hidrogenação de propeno a propano. Observou-se o deslocamento do equilíbrio da hidrogenação de acetona, pela inserção da reação de desidratação do isopropanol. A composição na condição de equilíbrio indica o



propeno como o principal produto. Experimentalmente, o processo de produção de propeno a partir de acetona em uma única etapa foi avaliado em onze condições experimentais distintas, sendo variadas a composição e vazão de alimentação do reator, além da razão mássica entre os catalisadores de hidrogenação e desidratação. O planejamento de experimentos mínimo fatorial a dois níveis foi empregado para a determinação das condições experimentais, que foram analisadas em seis temperaturas de reação, entre 130 e 200 °C. Em todas as condições experimentais o éter di-isopropílico foi encontrado em pequenas quantidades, em temperaturas intermediárias, e a formação de isopropanol também é observada em todos os casos, sendo ambos os compostos consumidos totalmente nas temperaturas mais elevadas. Por outro lado, a formação de propano é favorecida com o aumento da temperatura de reação. A fração molar de propeno obtido constituiu até 65 % da fração orgânica do meio reacional, indicando que este processo é viável para a produção da olefina.

O modelo de cinética pseudo-homogênea foi comparado com um modelo proposto a partir de mecanismos de Langmuir-Hinshelwood, tendo as reações de superfície como etapas limitantes. Foi observado que o modelo que leva em conta as etapas de adsorção e dessorção proporcionou menor valor da função objetivo, indicando que o modelo mais completo se aproxima mais dos dados experimentais. A inclusão da etapa de formação de éter di-isopropílico foi, ainda, considerada desnecessária ao ajuste dos dados experimentais. Dessa forma, um modelo de cinética heterogênea simplificado, onde o número de parâmetros foi reduzido de 20 para 12, que possibilita boa previsão das frações molares dos compostos na fração orgânica na saída do reator foi obtido. A grande vantagem deste modelo é a redução da complexidade das equações e do número de parâmetros a serem estimados, aumentando a confiabilidade dos valores obtidos na estimação, sem limitar a qualidade da previsão alcançada.

O modelo cinético simplificado para a produção de propeno a partir de acetona em uma única etapa foi empregado na análise do efeito das condições de reação sobre as frações molares de propeno e propano. Observou-se que há menor necessidade de excesso de hidrogênio na alimentação na reação simultânea de hidrogenação e desidratação, em relação à reação de hidrogenação de acetona. A menor velocidade espacial favorece a formação dos produtos, porém, em temperaturas mais elevadas, o maior tempo de residência favorece a hidrogenação do propeno a propano.

Os modelos cinéticos desenvolvidos para a hidrogenação de acetona, desidratação de isopropanol e produção de propeno a partir de acetona podem ser empregados no

dimensionamento de reatores e na otimização de condições operacionais, por exemplo. A utilização destes modelos viabiliza estudos para possíveis aplicações em escala industrial.

Vê-se que há ainda muito que investigar sobre este sistema reacional. Como sugestões, para trabalhos futuros acerca da produção de propeno a partir de acetona, poderiam ser investigadas algumas opções que não puderam ser contempladas neste trabalho.

♦ Avaliação do emprego de outros catalisadores de hidrogenação e desidratação, assim como a variação da composição destes. Ainda podem ser verificadas as condições em que esses catalisadores são empregados, sendo possível substituir a mistura mecânica por leitos catalíticos fisicamente separados ou por catalisador bifuncional, sintetizado por impregnação, por exemplo.

♦ Técnicas estatísticas associadas a experimentos em condições específicas podem ser empregadas na estimação de parâmetros precisos para os modelos cinéticos. Nesse caso, os resultados obtidos neste trabalho podem ser utilizados para a determinação das condições experimentais adequadas, onde o processo seja limitado pela cinética, e não pelo equilíbrio químico.

♦ Podem ser determinadas condições ótimas das variáveis operacionais, como composição e vazão de alimentação do reator, para a maximização da formação de propeno e redução da fração de propano formada. Para isso podem ser empregados os modelos determinados neste trabalho, juntamente com técnicas de planejamento seqüencial e de otimização para a obtenção da melhor condição de reação.

## REFERÊNCIAS

AGUADO, J. *et al.* Deactivation and regeneration of a Ni supported hierarchical Beta zeolite catalyst used in the hydrotreating of the oil produced by LDPE thermal cracking. **Fuel**, v. 109, p. 679-686, 2013.

AN, D. *et al.* A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 509-514, 2010.

ANDERSON, L. C.; MacNaughton, N. W. The mechanism of the catalytic reduction of some carbonyl compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 64, p. 1456-1459, 1942.

AQUINO, J. M. F. B.; SOUZA, C. D. R.; ARAUJO, A. S. Synthesis and characterization of sulfate-supported MCM-41 material. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 467-470, 2001.

ARAUJO, A. S. *et al.* Kinetic study of isopropanol dehydration over silicoaluminophosphate catalyst. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 66, p. 141-146, 1999.

BAJPAI, P. K.; RAO, M. S.; GOKHALE, K. V. G. K. Synthesis of mordenite type zeolite using silica from rice husk ash. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 20, p. 721-726, 1981.

BEDIA, J. *et al.* A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 271, p. 33-42, 2010.

BERTERO, N. M.; APESTEGUÍA, C. R.; MARCHI, A. J. One-pot synthesis of olefins from aromatic ketones via tandem consecutive hydrogenation-dehydration reactions. **Catalysis Today**, v. 172, p. 171-176, 2011.

BORDOLOI, A. *et al.* Shape selective synthesis of long-chain linear alkyl benzene (LAB) with AIMCM-41/Beta zeolite composite catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 253, p. 239-244, 2006.

BREGOLATO, M. *et al.* Methylation of phenol over high-silica beta zeolite: Effect of zeolite acidity and crystal size on catalyst behavior. **Journal of Catalysis**, v. 245, p. 285-300, 2007.

BUTLER, J. D.; POLES, T. C.; WOOD, B. T. Dehydration of propanols: A study of the dehydration of 1- and 2-propanol over a molecular sieve 13X catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 16, p. 239-244, 1970.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; PÉREZ-PARIENTE, J. Synthesis of titanoaluminosilicates isomorphous to zeolite Beta, active as oxidation catalysts. **Zeolites**, v. 13, p. 82-87, 1993.

CAMBLOR, M. A. *et al.* Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in the absence of alkali metal cations. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 105, p. 341-348, 1997.

CAMBLOR, M. A. *et al.* Mild hydrocracking of vacuum gasoil over NiMo-Beta Zeolite catalysts: The role of the location of the NiMo phases and the crystallite size of the zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 179, p. 537-547, 1998.

CAO, F. *et al.* Hydrothermal synthesis of nanocrystalline zeolite Beta by acid-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 727-732, 2011.

CARBERRY, J. J. **Chemical and Catalytic Reaction Engineering**. Dover Publications, New York, 2001.

CARVALHO, M. W. N. C.; CARDOSO, D. Synthesis of zeolite Beta with low template content. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 105, p. 349-356, 1997.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.

CHANG, N. *et al.* Kinetic studies of ketone hydrogenation over Raney nickel catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5721-5732, 2000.

CHEN, C. *et al.* Enhanced performance in catalytic combustion of toluene over mesoporous Beta zeolite-supported platinum catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, p. 199-205, 2013.

COLPO, D. P. **Síntese e caracterização de catalisadores de ZSM-5 e SAPO-34 para a conversão de etanol em olefinas leves**. 2013. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

CORMA, A.; GÓMEZ, V.; MARTÍNEZ, A. Zeolite beta as a catalyst for alkylation of isobutane with 2-butene. Influence of synthesis conditions and process variables. **Applied Catalysis A: General**, v. 119, p. 83-96, 1994.

CORMA, A.; DOMINE, M. E.; VALENCIA, S. Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 215, p. 294-304, 2003.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters**, v. 57, p. 818-821, 2002.

DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 591-597, 2007.

DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, M. K. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Ceramics International**, v. 39, p. 2153-2157, 2013.

DIETZ, W. A. Response factors for gas chromatographic analyses. **Journal of Gas Chromatography**, v. 5, p. 68, 1967.

DOMINE, M. E. *et al.* Pt and Pd nanoparticles supported on structured materials as catalysts for the selective reductive amination of carbonyl compounds. **Catalysis Today**, v. 172, p. 13-20, 2011.

DRUTEN, G. M. R. van; ASKU, L.; PONEC, V. On the promotion effects in the hydrogenation of acetone and propanal. **Applied Catalysis A: General**, v. 149, p. 181-187, 1997.

DRUTEN, G. M. R. van; PONEC, V. Hydrogenation of carbonylic compounds Part I: Competitive hydrogenation of propanal and acetone over noble metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 191, p. 153-162, 2000.

DUAN, A. *et al.* Optimal synthesis of micro/mesoporous beta zeolite from kaolin clay and catalytic performance for hydrodesulfurization of diesel. **Catalysis Today**, v. 175, p. 485-493, 2011.

DZEESKO, V. A. *et al.* Effect of acidity upon activity of oxide catalysts. Part II. Dehydration of isopropyl alcohol. **Journal of Catalysis**, v. 2, p. 84, 1963.

EAPEN, M. J.; REDDY, K. S. N.; SHIRALKAR, V. P. Hydrothermal crystallization of zeolite beta using tetraethylammonium bromide. **Zeolites**, v. 14, p. 295-302, 1994.

EL-SHARKAWY, E. A.; MOSTAFA, M. R.; YOUSSEF, A. M. Changes in surface and catalytic dehydration activities of 2-propanol on AlPO-5 induced by silver impregnation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 157, p. 211-218, 1999.

ESPINOSA, G. *et al.* Catalytic behavior of Co/(Nano $\beta$ -Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer-Tropsch reactions. **Catalysis Today**, v. 166, p. 47-52, 2011.

FERENS, A. R. *et al.* Selective decomposition of isopropanol using as prepared and oxidized graphite nanofibers. **Carbon**, v. 50, p. 192-200, 2012.

FERRARIS, G.; ROSSI, S. Influence of the activation temperature on the activity of copper-zinc oxide catalysts in the hydrogenation of propene. **Applied Catalysis**, v. 71, p. 333-349, 1991.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.

FUENTE, A. M. *et al.* Activated carbon supported Pt catalysts: effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 208, p. 35-46, 2001.

FUENTES, E. M. *et al.* A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. **Catalysis Today**, v. 171, p. 290-296, 2011.

GANDÍA, L. M.; MONTES, M. Effect of the reduction temperature on the selectivity of the high temperature reaction of acetone and hydrogen over alumina and titania supported nickel and cobalt catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 94, p. 347-367, 1994.

GANDIA, L. M.; DIAZ, A.; MONTES, M. Selectivity in the high-temperature hydrogenation of acetone with silica-supported nickel and cobalt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 157, p. 461-471, 1995.

GAO, P. *et al.* Effect of hydrotalcite-containing precursors on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: Introduction of Cu<sup>2+</sup> at different formation stages of precursors. **Catalysis Today**, v. 194, p. 9-15, 2012.

GHERARDI, P. *et al.* Preparation of Cu-Zn-Al mixed hydroxycarbonates precursors of catalysts for the synthesis of methanol at low pressure. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 16, p. 723-733, 1983.

GOH, K.; LIM, T. DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, p. 1343-1368, 2008.

GOTTIFREDI, J. C.; YERAMIAN, A. A.; CUNNINGHAM, R. E. Vapor-phase reactions catalyzed by ion exchange resins: I. Isopropanol dehydration. **Journal of Catalysis**, v. 12, p. 245-256, 1968.

HUANG, D. *et al.* Catalytic decomposition process of cumene hydroperoxide using sulfonic resins as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 88, p. 215-223, 2002.

IZA. International Zeolite Association. Synthesis Commission: Zeolite Beta. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>>. Acesso em: 12 fev. 2013.

JACOBS, P. A.; TIELEN, M.; UYTTERHOEVEN, J. B. Active sites in zeolites: Part 6. Alcohol dehydration over alkali cation-exchanged X and Y zeólitas. **Journal of Catalysis**, v. 50, p. 98-108, 1977.

JAMES, J.; RAO, M. S. Reaction product of lime and silica from rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, v. 16, p. 67-73, 1986.

KANTAM, M. L. *et al.* Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in supercritical fluids, characterization and catalytic activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, p. 76-84, 2006.

KASTURE, M. W. *et al.* Isopropylation of benzene catalyzed by H/β zeolite catalysts with different crystallinities. **Journal of Catalysis**, v. 227, p. 375-383, 2004.

KATKAR, S. S. *et al.* ZnO-beta zeolite: As an effective and eco-friendly heterogeneous catalyst for the synthesis of benzothiazole derivatives. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, p. 421-425, 2010.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, v. 4, p. 1942-1948, 1995.

KNÖZINGER, H.; KÖHNE, R. The dehydration of alcohols over alumina: I. The reaction scheme. **Journal of Catalysis**, v. 5, p. 264-270, 1966.

KNOZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; MEYE, W. Kinetics of the bimolecular ether formation from alcohols over alumina. **Journal of Catalysis**, v. 28, p. 69-75, 1973.

KONG, L. *et al.* Synthesis of small crystal zeolite beta in a biphasic H<sub>2</sub>O–CTAB–alcohol system. **Materials Letters**, v. 63, p. 343-345, 2009.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. LTC, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

KUMAR, M.; GAYEN, K. Developments in bio-butanol production: New insights. **Applied Energy**, v. 88, p. 1999-2012, 2011.

KUMAR, N. *et al.* Dimerization of 1-butene in liquid phase reaction: Influence of structure, pore size and acidity of Beta zeolite and MCM-41 mesoporous material. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 127-134, 2012.

LEE, Y. J. *et al.* Nanocrystalline beta zeolite: An efficient solid acid catalyst for the liquid-phase degradation of high-density polyethylene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 160-167, 2008.

LEMCOFF, N. O. Liquid phase catalytic hydrogenation of acetone. **Journal of Catalysis**, v. 46, p. 356-364, 1977.

LEU, L. Synthesis of zeolite  $\beta$  and catalytic isomerization of n-hexane over Pt/H- $\beta$  catalysts. **Applied Catalysis**, v. 69, p. 49-63, 1991.

LI, X. *et al.* One-step synthesis of H- $\beta$  zeolite-enwrapped Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch catalyst with high spatial selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 265, p. 26-34, 2009.



LIMA, A. A. G. *et al.* Composition effects on the activity of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for the water gas shift reaction: A statistical approach. **Applied Catalysis A: General**, v. 171, p. 31-43, 1998.

MANRÍQUEZ, M. E. *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with controlled acid-basic properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 220, p. 229-237, 2004.

MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 1558-1580, 2011.

MIGNONI, M. L. *et al.* Nickel oligomerization catalysts heterogenized on zeólitas obtained using ionic liquids as templates. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, p. 26-30, 2010.

MIKKELSEN, Ø.; KOLBOE, S. The conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-beta. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, p. 173-184, 1999.

MYNSBRUGGE, J. V. der. *et al.* Methylation of benzene by methanol: Single-site kinetics over H-ZSM-5 and H-beta zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 292, p. 201-212, 2012.

MOURGES, L. *et al.* Kinetics of the catalytic dehydration of 2-propanol. **Journal of Catalysis**, v. 7, p. 117-125, 1967.

NARASIMHARAO, K. *et al.* Novel solid basic catalysts by nitridation of zeolite beta at low temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 377-383, 2006.

NARAYANAN, S.; UNNIKRISHNAN, R. Selective hydrogenation of acetone to methyl isobutyl ketone (MIBK) over co-precipitated Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 145, p. 231-236, 1996.

NARAYANAN, S.; UNNIKRISHNAN, R. Acetone hydrogenation over co-precipitated Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, p. 1123-1128, 1998.

NIKOLOPOULOS, A. A.; JANG, B. W. -L.; SPIVEY, J. J. Acetone condensation and selective hydrogenation to MIBK on Pd and Pt hydrotalcite-derived Mg-Al mixed oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, p. 128-136, 2005.

NORONHA, F. B.; PINTO, J. C.; MONTEIRO, J. L.; LOBÃO, M. W.; SANTOS, T. J.; 1993, *Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos*, Relatório Técnico PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OHKUBO, T.; FUJIWARA, K. FUJITA, T. Mitsui Chemicals Inc (JP). **Olefin production process**. US 2011/0230696 A1, 22 set. 2011.

OUDSHOORN, A.; WIELEN, L. A. M. van der; STRAATHOF, A. J. J. Adsorption equilibria of bio-based butanol solutions using zeolite. **Biochemical Engineering Journal**, v. 48, p. 99-103, 2009.

PADMANABHAN, V. R.; EASTBURN, F. J. Mechanism of ether formation from alcohols over alumina catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 24, p. 88-91, 1972.

PEPE, F.; POLINI, R. Catalytic behavior and surface chemistry of copper/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the decomposition of 2-propanol. *Journal of Catalysis*, v. 136, p. 86-95, 1992.

PETZOLD, L. R. *DASSL Code (Differential Algebraic System Solver)*, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA, 1989.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**. E-papers, Rio de Janeiro, 2001.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of Gases and Liquids**, The McGraw Hill Companies, New York, 5<sup>a</sup> ed., 2001.

PRASETYOKO, D. *et al.* Conversion of rice husk ash to zeolite beta. **Waste Management**, v. 26, p. 1173-1179, 2006.

QI, S. *et al.* The effects of oxide supports on the low temperature hydrogenation activity of acetone over Pt/Ni bimetallic catalysts on SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, p. 44-49, 2011.

QURESHI, N.; EZEJI, T. C. Butanol, 'a superior biofuel' production from agricultural residues (renewable biomass): recent progress in technology. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, p. 319-330, 2008.

RAMLI, Z.; LISTIORINI, E.; HAMDAN, H. Optimization and reactivity study of silica in the synthesis of zeolites from rice husk. **Jurnal Teknologi**, v. 25, p. 27-35, 1996.

RIBEIRO, G. R. **Avaliação de catalisadores de cobre derivados de hidróxidos duplos lamelares para reação de deslocamento água-gás**. 2013. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

RICHTER, K. *et al.* X-Ray powder diffraction in situ characterisation of the (Cu,Zn,Al)-hydrotalcite phase in Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalysts highly active in methanol synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 75, p. 2805-2808, 1993.

RIMAR, N. N.; PIROGOVA, G. N. Hydrogenation of acetone on technetium catalysts. **Russian Chemical Bulletin**, v. 47, p. 398-401, 1998.

RUTKOWSKA, M. *et al.* Catalytic decomposition and reduction of N<sub>2</sub>O over micro-mesoporous materials containing Beta zeolite nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 112-122, 2014.

SAGARZAZU, A.; GONZÁLEZ, G. Influence of TEA<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratio on the polymorph formation and crystallization of zeolite beta. **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, p. 640-649, 2013.

SANTI, D. *et al.* High-performance ring-opening catalysts based on iridium-containing zeolite Beta in the hydroconversion of decalin. **Applied Catalysis A: General**, v. 455, p. 46-57, 2013.

SARANGI, M.; NAYAK, P.; TIWARI, T. N. Effect of temperature on nano-crystalline silica and carbon composites obtained from rice-husk ash. **Composites: Part B**, v. 42, p. 1994-1998, 2011.

SARKADI-PRIBÓCZKI, É. *et al.* <sup>11</sup>C-radioisotope labeled methanol conversion over H- and Cs- modified ZSM-5, Beta zeolites and MCM-41 mesoporous molecular sieve. **Catalysis Today**, v. 100, p. 379-383, 2005.

SCHMIDT, R. J. Industrial catalytic processes – phenol production. **Applied Catalysis A: General**, v. 280, p. 89-103, 2005.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimção de Parâmetros**. E-papers, Rio de Janeiro, 2007a.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 2750-2764, 2007b.

SCHWAAB, M. *et al.* Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 1542-1552, 2008.

SEN, B.; VANNICE, M. A. Metal-support effects on acetone hydrogenation over platinum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 113, p. 52-71, 1988.

SHIMAZU, K.; KITA, H. Hydrogenation of propene on Pt catalyst in aqueous solution. **Journal of Catalysis**, v. 86, p. 129-136, 1984.

ŠIMONIKOVÁ, J.; RALKOVÁ, A.; KOCHLOEFL, K. The effect of the structure of aliphatic ketones in their hydrogenation over metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 29, p. 412-420, 1973a.

ŠIMONIKOVÁ, J. *et al.* Kinetik der Hydrierung von Aceton an metallischen Katalysatoren. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 83, p. 287-304, 1973b.

SOUZA, M. M. V. M. *et al.* Copper-based catalysts prepared from hydrotalcite precursors for shift reaction at low temperatures. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 750-754, 2008.

SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Zeolite-based organic–inorganic hybrid catalysts for phosgene-free and solvent-free synthesis of cyclic carbonates and carbamates at mild conditions utilizing CO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 289, p. 128-134, 2005.

STEWART, W. E.; SHABAKER, R. H.; LU, Y. T. Kinetics of propylene hydrogenation on platinum-alumina. **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 2257-2262, 1988.

STODDART, C. T. H.; KEMBALL, C. The catalytic hydrogenation of acetone on evaporated metallic films. **Journal of Colloid Science**, v. 11, p. 532-542, 1956.

TABORDA, F. *et al.* Synthesis of Al-Si-beta and Ti-Si-beta by the aging-drying method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 150, p. 38-46, 2012.

TALEBI, G. *et al.* Synthesis and activity measurement of the some bifunctional platinum loaded Beta zeolite catalysts for n-heptane hydroisomerization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, p. 614-621, 2008.

TAUFIQURRAHMI, N.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Deactivation and coke combustion studies of nanocrystalline zeolite beta in catalytic cracking of used palm oil. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 413-421, 2010.

THUADAIJ, P.; NUNTIYA, A. Preparation and characterization of faujasite using fly ash and amorphous silica from rice husk ash. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 1026-1032, 2012.

TORRES, J. C.; CARDOSO, D. The influence of gel alkalinity in the synthesis and physicochemical properties of the zeolite [Ti,Al]-Beta. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, p. 204-211, 2008.

TREJO, F. *et al.* Hydrotreating catalysts on different supports and its acid-base properties. **Fuel**, v. 100, p. 163-172, 2012.

TURCO, M. *et al.* Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from a hydrotalcite-like LDH precursor. **Journal of Catalysis**, v. 228, p. 43-55, 2004.

TUREK, W.; HABER, J.; KROWIAK, A. Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 823-827, 2005.

UNNIKRISHNAN, R.; NARAYANAN, S. Metal containing layered double hydroxides as efficient catalyst precursors for the selective conversion of acetone. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 144, p. 173-179, 1999.

WANG, H. P. *et al.* Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 58, p. 147-152, 1998.

WANG, Y.; MIN, E.; MU, X. Nanosized  $\beta$  zeolites and their composites as catalysts for acylation and alkane isomerization. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 154, p. 241-249, 2004.

WU, Y. *et al.* Enhanced catalytic isomerization of  $\alpha$ -pinene over mesoporous zeolite beta of low Si/Al ratio by NaOH treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 162, p. 168-174, 2012.

XIAO, F. *et al.* Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers. **Angewandte Chemie**, v. 118, p. 3162-3165, 2006

XU, X. *et al.* Adsorption separation of carbon dioxide, methane, and nitrogen on H $\beta$  and Na-exchanged  $\beta$ -zeolite. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 17, p. 391-396, 2008.

YADAV, G. D.; ASTHANA, N. S. Selective decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone by a novel cesium substituted heteropolyacid on clay. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, p. 341-357, 2003.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feed stocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 651-671, 2004.

YIN, C. *et al.* One-step synthesis of hierarchical mesoporous zeolite Beta microspheres from assembly of nanocrystals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 108-113, 2013.

YOO, J. W.; HATHCOCK, D. J.; EL-SAYED, M. A. Propene hydrogenation over truncated octahedral Pt nanoparticles supported on alumina. **Journal of Catalysis**, v. 214, p. 1-7, 2003.

YURIEVA, T. M. *et al.* Mechanisms for hydrogenation of acetone to isopropanol and of carbon oxides to methanol over copper-containing oxide catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 113, p. 455-468, 1996.

ZAIKU, X. *et al.* Influence of alkalinity on particle size distribution and crystalline structure in synthesis of zeolite beta. **Crystal Engineering**, v. 4, p. 359-372, 2001.

ZHANG, H. *et al.* Rational synthesis of Beta zeolite with improved quality by decreasing crystallization temperature in organotemplate-free route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 123-129, 2013.

ZHU, Y.; CHUAH, G.; JAENICKE, S. Chemo- and regioselective Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by Al-free Zr-zeolite beta. **Journal of Catalysis**, v. 227, p. 1-10, 2004.

ZURNACHYAN, A. R. *et al.* New isopropanol dehydration catalyst based on tungsten carbide prepared by modified self-propagating high-temperature synthesis. **Kinetics and Catalysis**, v. 52, p. 851-854, 2011.

## APÊNDICE A: CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO DE EQUILÍBRIO

Tabela A1 – Constantes utilizadas nos cálculos de equilíbrio.

Composto	$\Delta H_f^\circ$	$\Delta G_f^\circ$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
Acetona	-2,17E+05	-1,53E+05	5,13E+00	1,51E-03	5,73E-05	-7,18E-08	2,73E-11
Hidrogênio	0,00E+00	0,00E+00	2,88E+00	3,68E-03	-7,72E-06	6,92E-09	-2,13E-12
Isopropanol	-2,73E+05	-1,73E+05	3,33E+00	1,89E-02	3,64E-05	-6,12E-08	2,54E-11
Propeno	2,00E+04	6,25E+04	3,83E+00	3,89E-03	4,69E-05	-6,01E-08	2,28E-11
Água	-2,42E+05	-2,28E+05	4,40E+00	-4,19E-03	1,41E-05	-1,56E-08	6,32E-12
Éter di-isopropílico	-3,19E+05	-1,22E+05	9,03E-01	7,04E-02	-3,6E-05	5,85E-08	0,00E+00
Propano	-1,05E+05	-2,43E+04	3,85E+00	5,13E-03	6,01E-05	-7,89E-08	3,08E-11

Fonte: POLING *et al.*, 2001.

As constantes de equilíbrio das reações R1-R4 são funções da temperatura de reação.

$$K_{eq,R1} = \exp\left(0,68E-2 * T - 0,22E-5 * T^2 + 3,08E-10 * T^3 + 1,25E-14 * T^4 + 13,72 - 4,67 * \ln(T) + \frac{5792}{T}\right) \quad (A1)$$

$$K_{eq,R2} = \exp\left(-0,96E-2 * T - 0,41E-5 * T^2 - 1,22E-9 * T^3 + 1,86E-13 * T^4 - 10,5 + 4,9 * \ln(T) - \frac{5323,17}{T}\right) \quad (A2)$$

$$K_{eq,R3} = \exp\left(0,14E-1 * T - 0,16E-4 * T^2 + 1,37E-8 * T^3 - 2,22E-12 * T^4 - 1,14 - 1,37 * \ln(T) + \frac{2173,96}{T}\right) \quad (A3)$$

$$K_{eq,R4} = \exp\left(-0,12E-2 * T + 0,35E-5 * T^2 - 2,14E-9 * T^3 + 5,06E-13 * T^4 + 3,93 - 2,87 * \ln(T) + \frac{14173}{T}\right) \quad (A4)$$

Utilizando o conceito de extensão da reação ( $\xi$ ) pode-se calcular o número de mols de cada composto no equilíbrio resolvendo uma equação algébrica ou um sistema de equações algébricas, quando houver mais de uma reação. Para a reação de hidrogenação da acetona os números de mols dos compostos no equilíbrio são determinados em função da extensão da reação ( $\xi$ ), Tabela A2, e a constante de equilíbrio é reescrita, Equação A3. Resolvendo a equação algébrica (Equação A1) em cada temperatura de reação, encontra-se o valor de  $\xi$  e obtêm-se, por conseguinte, a composição do sistema no equilíbrio.



Tabela A2 – Número de mols no equilíbrio para hidrogenação de acetona.

Composto	Número de mols no equilíbrio
Acetona	$n_{\text{acet}} = n_{\text{acet,alimentação}} - \xi$
Hidrogênio	$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2,\text{alimentação}} - \xi$
Isopropanol	$n_{\text{isop}} = \xi$
Nitrogênio	$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2,\text{alimentação}}$
Total	$n_{\text{total}} = n_{\text{total,alimentação}} - \xi$

$$(n_{\text{total,alimentação}} - \xi) \cdot \xi - (n_{\text{acet}} n_{\text{H}_2}) \cdot P \cdot K_{eq,R1} = 0 \quad (\text{A1})$$

Para a reação de desidratação de isopropanol formando propeno e éter di-isopropílico o número de mols dos compostos no equilíbrio é determinado em função das extensões das reações R2 e R3 ( $\xi_2$  e  $\xi_3$ ), Tabela A3, e as constantes de equilíbrio são reescritas como nas Equações A4 e A5. Resolvendo o sistema de equações algébricas (Equação A2) em cada temperatura de reação, encontram-se os valores de  $\xi_2$  e  $\xi_3$  e obtêm-se, a composição do sistema no equilíbrio.

Tabela A3 – Número de mols no equilíbrio para desidratação de isopropanol.

Composto	Número de mols no equilíbrio
Isopropanol	$n_{\text{isop}} = n_{\text{isop,alimentação}} - \xi_2 - 2\xi_3$
Propeno	$n_{\text{prope}} = \xi_2$
Éter	$n_{\text{eter}} = \xi_3$
Água	$n_{\text{H}_2\text{O}} = \xi_2 + \xi_3$
Nitrogênio	$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2,\text{alimentação}}$
Total	$n_{\text{total}} = n_{\text{total,alimentação}} + \xi_2$

$$\begin{cases} \xi_2 (\xi_2 + \xi_3) P - K_{eq,R2} (n_{\text{total,alim}} + \xi_2) (n_{\text{isop,alim}} - \xi_2 - 2\xi_3) = 0 \\ \xi_3 (\xi_2 + \xi_3) - K_{eq,R3} (n_{\text{isop,alim}} - \xi_2 - 2\xi_3)^2 = 0 \end{cases} \quad (\text{A2})$$

Para a produção de propeno a partir da acetona os números de mols dos compostos no equilíbrio são determinados em função das extensões das reações, Tabela A4, e as constantes

de equilíbrio são reescritas como nas Equações A3-A6, onde P é a pressão total, assumida como igual à atmosférica. Resolvendo o sistema de equações algébricas (Equação A7) em cada temperatura de reação, encontram-se os valores das extensões das reações ( $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$  e  $\xi_4$ ) e obtêm-se, por conseguinte, a composição do sistema no equilíbrio.

Tabela A4 – Número de mols no equilíbrio para produção de propeno a partir de acetona.

Composto	Número de mols no equilíbrio
Acetona	$n_{acet} = n_{acet,alimentação} - \xi_1$
Hidrogênio	$n_{H_2} = n_{H_2,alimentação} - \xi_1 - \xi_4$
Isopropanol	$n_{isop} = \xi_1 - \xi_2 - 2\xi_3$
Propeno	$n_{prope} = \xi_2 - \xi_4$
Éter	$n_{eter} = \xi_3$
Água	$n_{H_2O} = \xi_2 + \xi_4$
Propano	$n_{propa} = \xi_4$
Nitrogênio	$n_{N_2} = n_{N_2,alimentação}$
Total	$n_{total} = n_{total,alimentação} - \xi_1 + \xi_2 - \xi_4$

$$K_{eq,R1} = \frac{n_{isop} n_{total}}{n_{acet} n_{H_2} P} \quad (A3)$$

$$K_{eq,R2} = \frac{n_{prope} n_{H_2O} P}{n_{isop} n_{total}} \quad (A4)$$

$$K_{eq,R3} = \frac{n_{eter} n_{H_2O}}{n_{isop}^2} \quad (A4)$$

$$K_{eq,R4} = \frac{n_{propa} n_{total}}{n_{prope} n_{H_2} P} \quad (A6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (\xi_1 - \xi_2 - 2\xi_3)(n_{total,alim} - \xi_1 + \xi_2 - \xi_4) - K_{eq,R1} P (n_{acet,alim} - \xi_1)(n_{H_2,alim} - \xi_1 - \xi_4) = 0 \\ (\xi_2 - \xi_4)(\xi_2 + \xi_4) P - K_{eq,R2} (\xi_1 - \xi_2 - 2\xi_3)(n_{total,alim} - \xi_1 + \xi_2 - \xi_4) = 0 \\ \xi_3 (\xi_2 + \xi_4) - K_{eq,R3} (\xi_1 - \xi_2 - 2\xi_3)^2 = 0 \\ \xi_4 (n_{total,alim} - \xi_1 + \xi_2 - \xi_4) - K_{eq,R4} P (\xi_2 - \xi_4)(n_{H_2,alim} - \xi_1 - \xi_4) = 0 \end{array} \right. \quad (A7)$$

## APÊNDICE B: FORMULAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS

Os modelos cinéticos adotados para as taxas de reação foram formulados seguindo-se o Método de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Será descrita detalhadamente, a seguir, a formulação de um modelo para cada caso experimental avaliado.

### ♦ Hidrogenação de acetona

No caso da hidrogenação da acetona formando isopropanol, individualmente, o **modelo H2** foi formulado considerando a etapa (1.3) como reação intermediária determinante da velocidade (rds). A taxa de reação ( $r_1$ ) é determinada como na Equação B1, sendo  $k_{1,3}$  a taxa específica da reação inversa.

$$r_1 = k_{1,3} [acet^*] [H^*]^2 - k_{1,3}' [isop^*] [^*]^2 \quad (B1)$$

As etapas (1.2), (1.1) e (1.4) foram admitidas estando em equilíbrio, sendo suas constantes apresentadas nas Equações B2-B4.

$$K_{1,2} = \frac{[H^*]^2}{P_{H_2} [^*]^2} \quad (B2)$$

$$K_{1,1} = \frac{[acet^*]}{P_{acet} [^*]} \quad (B3)$$

$$\frac{1}{K_{1,4}} = \frac{P_{isop} [^*]}{[isop^*]} \quad (B4)$$

As concentrações das espécies adsorvidas, que não podem ser medidas experimentalmente, foram obtidas em função das constantes de equilíbrio e das pressões parciais das variáveis mensuráveis.

$$[H^*] = \sqrt{K_{1,2} P_{H_2}} [^*] \quad (B5)$$

$$[acet^*] = K_{1,1} P_{acet} [^*] \quad (B6)$$

$$[isop^*] = K_{1,4} P_{isop} [^*] \quad (B7)$$

Assumindo que a concentração de sítios total é constante e igual a “1”, tem-se a concentração de sítios livres, Equação B8. De fato, a concentração de sítios não é igual a 1, mas é um valor constante que será incorporado à constante cinética da reação.

$$[*] = \frac{1}{\left(1 + \sqrt{K_{1.2}P_{H_2}} + K_{1.1}P_{acet} + K_{1.4}P_{isop}\right)} \quad (B8)$$

Fazendo as substituições adequadas e considerando ainda que  $K_{1.3}$  é a razão entre as taxas específicas da reação (1.3) direta e inversa e que a constante de equilíbrio é dada pela multiplicação das constantes das etapas intermediárias, obteve-se a taxa de reação ( $r_1$ ) para o modelo H2.

#### ◆ Desidratação do isopropanol

No caso da desidratação de isopropanol formando propeno e éter di-isopropílico, individualmente, o **modelo D2** foi formulado considerando as etapas (2.2) e (3.2a) como rds. As taxas de reação ( $r_2$ ) e ( $r_3$ ) são determinadas como nas Equações B9 e B10, sendo  $k_i$  a taxa específica da reação inversa.

$$r_2 = k_{2.2} [isop^*] - k_{2.2'} [prope^*] P_{H_2O} \quad (B9)$$

$$r_3 = k_{3.2a} [isop^*]^2 - k_{3.2a'} [eter^*] P_{H_2O} [*] \quad (B10)$$

As etapas (2.1), (2.3) e (3.3) foram admitidas estando em equilíbrio, sendo suas constantes apresentadas nas Equações B11-B13.

$$K_{2.1} = \frac{[isop^*]}{P_{isop} [*]} \quad (B11)$$

$$\frac{1}{K_{2.3}} = \frac{P_{prope} [*]}{[prope^*]} \quad (B12)$$

$$\frac{1}{K_{3.3}} = \frac{P_{eter} [*]}{[eter^*]} \quad (B13)$$

As concentrações das espécies adsorvidas, que não podem ser medidas experimentalmente, foram obtidas em função das constantes de equilíbrio e das pressões parciais dos compostos mensuráveis.

$$[isop^*] = K_{2,1} P_{isop} [^*] \quad (B14)$$

$$[prope^*] = K_{2,3} P_{prope} [^*] \quad (B15)$$

$$[eter^*] = K_{3,3} P_{eter} [^*] \quad (B16)$$

Assumindo que a concentração de sítios ácidos total é constante e igual a “1”, tem-se a concentração de sítios livres, Equação B17.

$$[^*] = \frac{1}{(1 + K_{2,1} P_{isop} + K_{2,3} P_{prope} + K_{3,3} P_{eter})} \quad (B17)$$

Fazendo as substituições adequadas e considerando ainda que as constantes de equilíbrio das reações R2 e R3 são dadas pela multiplicação das constantes das etapas intermediárias, obtiveram-se as taxas de reação ( $r_2$ ) e ( $r_3$ ) para o modelo D2.

#### ◆ Produção de propeno a partir de acetona

No caso da produção de propeno a partir de acetona, o **modelo HD2** foi formulado considerando o mecanismo da Figura 3.3 e as etapas (1.3), (2.2), (3.2) e (4.3) como rds. As taxas de reação ( $r_1$ ), ( $r_2$ ), ( $r_3$ ) e ( $r_4$ ) são determinadas como nas Equações B18-B21, sendo  $k_i$  a taxa específica da reação inversa.

$$r_1 = k_{1,3} [acet^*_M] [H^*_M]^2 - k_{1,3'} [isop^*_M] [^*_M]^2 \quad (B18)$$

$$r_2 = k_{2,2} [isop^*_A] - k_{2,2'} [prope^*_A] P_{H_2O} \quad (B19)$$

$$r_3 = k_{3,2} [isop^*_A]^2 - k_{3,2'} [eter^*_A] P_{H_2O} [^*_A] \quad (B20)$$

$$r_4 = k_{4,3} [prope^*_M] [H^*_M]^2 - k_{4,3'} [propa^*_M] [^*_M]^2 \quad (B21)$$

As demais etapas foram admitidas estando em equilíbrio. As concentrações das espécies adsorvidas foram obtidas em função das constantes de equilíbrio e das pressões parciais dos compostos mensuráveis.

$$[acet^*_M] = K_{1.1} P_{acet} [^*_M] \quad (B22)$$

$$[H^*_M] = \sqrt{K_{1.2} P_{H_2}} [^*_M] \quad (B23)$$

$$[isop^*_M] = K_{1.4} P_{isop} [^*_M] \quad (B24)$$

$$[isop^*_A] = K_{2.1} P_{isop} [^*_A] \quad (B25)$$

$$[prope^*_A] = K_{2.3} P_{prope} [^*_A] \quad (B26)$$

$$[eter^*_A] = K_{3.3} P_{eter} [^*_A] \quad (B27)$$

$$[prope^*_M] = K_{4.1} P_{prope} [^*_M] \quad (B28)$$

$$[propa^*_M] = K_{4.4} P_{propa} [^*_M] \quad (B29)$$

Assumindo que, tanto a concentração de sítios ácidos, quanto de sítios metálicos, total é constante e igual a “1”, têm-se as concentrações de sítios livres, Equações B30 e B31.

$$[^*_M] = \frac{1}{(1 + K_{1.1} P_{acet} + \sqrt{K_{1.2} P_{H_2}} + K_{1.4} P_{isop} + K_{4.1} P_{prope} + K_{4.4} P_{propa})} \quad (B30)$$

$$[^*_A] = \frac{1}{(1 + K_{2.1} P_{isop} + K_{2.3} P_{prope} + K_{3.3} P_{eter})} \quad (B31)$$

Fazendo as substituições adequadas e considerando ainda que as constantes de equilíbrio das reações R1-R4 são dadas pela multiplicação das constantes das etapas intermediárias, obtiveram-se as taxas de reação para o modelo HD2.

## APÊNDICE C: TESTES INICIAIS

Antes da realização dos experimentos definitivos foi necessária uma série de testes iniciais para a determinação dos catalisadores e das condições experimentais que seriam adotadas.

### ◆ Seleção do catalisador ácido

Foram avaliados inicialmente três catalisadores ácidos, a alumina e as zeólitas HZSM-5 e Beta. Na desidratação de isopropanol sob alumina obteve-se tanto propeno, quanto acetona, indicando a presença de sítios ativos básicos nesse catalisador. A alumina foi descartada por ser cataliticamente ativa para a reação inversa daquela catalisada pelo catalisador de Cu/Zn/Al prejudicando a eficiência global do processo. Comparando os resultados obtidos utilizando as zeólitas, constatou-se que houve maior formação de subprodutos com a HZSM-5, devido a alta acidez desta zeólita. Como a formação de subprodutos é altamente prejudicial aos objetivos propostos para este trabalho, optou-se pela zeólita Beta.

Contudo foram realizados, ainda, testes para a seleção da forma da zeólita Beta que seria aplicada, ácida ou sódica. Na Figura C1 pode-se verificar as conversões de isopropanol obtidas nos testes com a zeólita Beta sódica (Na- $\beta$ ) e ácida (H- $\beta$ ). A forma Na- $\beta$  proporcionou conversão significativa apenas em temperaturas muito altas, incompatíveis com aquelas adequadas à reação de hidrogenação. Dessa forma, ficou estabelecido que o catalisador ácido a ser utilizado para a reação de desidratação seria a zeólita H- $\beta$ .

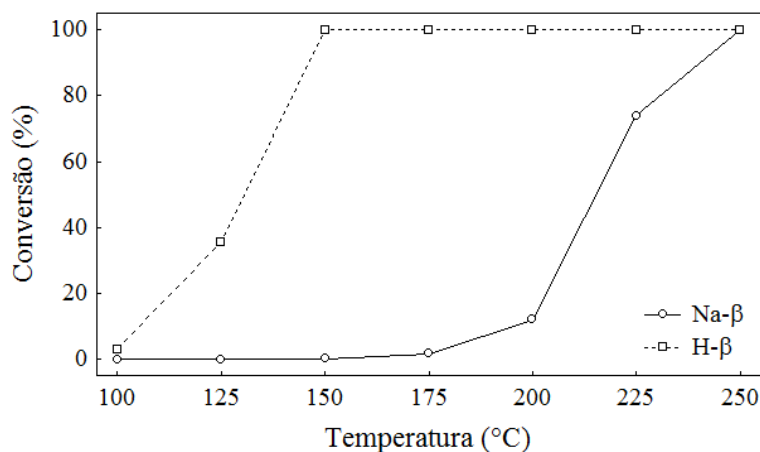


Figura C1 – Conversão de isopropanol sob zeólita Beta nas formas sódica e ácida.

## ◆ Seleção do catalisador de hidrogenação

Foram sintetizados e testados na reação de hidrogenação de acetona vários catalisadores metálicos. Foram preparados catalisadores de platina e paládio suportados em alumina, por impregnação seca, na composição de 1 % de metal em massa. Também foi realizada impregnação úmida de níquel e cobre, nas concentrações de 20 % e 35 %, respectivamente, sob alumina. Além disso, cinco composições distintas de óxido misto de Cu/Zn/Al derivado de material do tipo hidrotalcita foram testadas na reação de hidrogenação.

Primeiramente foi feita a distinção entre os catalisadores suportados e um derivado de hidrotalcita. O catalisador de Pt apresentou altas conversões, contudo houve grande formação de subprodutos e foi constatada a desativação dos sítios ativos através de análises sucessivas dos produtos à mesma temperatura de reação. Desativação semelhante foi observada sob Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém sem grandes conversões de álcool. Nos testes com o catalisador de Ni foi constatado que o metal continuava a reduzir-se significativamente durante a reação, tornando sua atividade catalítica muito instável. O catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou bons resultados, contudo, em comparação com o óxido derivado de HTLC, houve formação de mais subprodutos e observou-se menor estabilidade. Assim, o óxido misto foi considerado a melhor opção para o tipo de catalisador de hidrogenação.

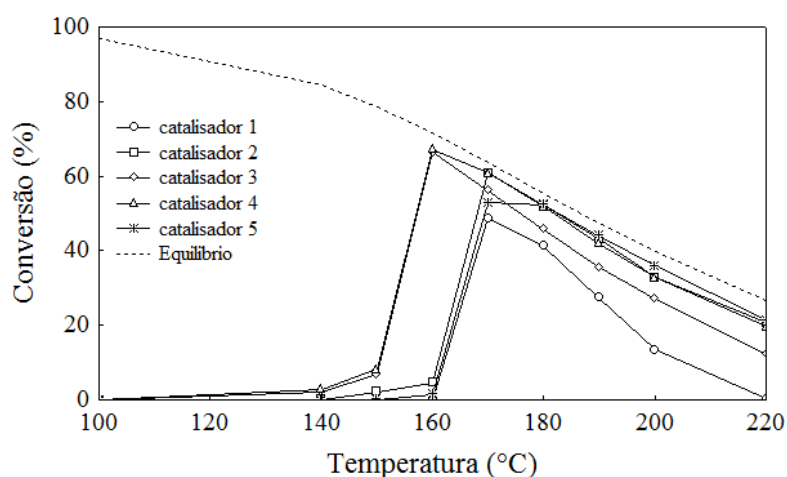


Figura C2 – Conversão de acetona sob catalisadores derivados de HTLC

No entanto, a composição do óxido ainda necessitava ser determinada. Dessa forma, cinco composições foram avaliadas na reação de hidrogenação de acetona. Os resultados desses testes são apresentados na Figura C2. A composição escolhida foi aquela correspondente ao “catalisador 5”, devido a maior estabilidade, em relação aos catalisadores



1, 2 e 3, e a menor formação de subprodutos, comparado aos catalisadores mais ativos, como o 4.

#### ◆ Seleção das condições experimentais

A reação de hidrogenação de acetona foi o maior desafio para a seleção das condições experimentais. A dificuldade iniciou-se com a seleção da faixa de razão de hidrogênio/acetona. Não foi possível verificar conversão significativa de acetona quando esta razão foi inferior à cerca de 10 no catalisador selecionado para a reação.

Outro problema foi a grande perda de carga no leito catalítico. O reator utilizado para os testes reacionais, de pequeno diâmetro, assim como a densidade do catalisador, resultaram em leitos de aproximadamente 1,5 cm de altura. Como a pressurização máxima suportada pela unidade de reação é de cerca de 3 bar, foi necessária a operação em vazões bastante baixas. Assim, a vazão de nitrogênio através do saturador foi mantida constante no menor valor considerado confiável de acordo com as especificações do equipamento utilizado, 12 mL/min, nas reações sobre óxido misto. As variações operacionais foram realizadas alterando-se as vazões de hidrogênio e da mistura de  $H_2/N_2$ .

Para a reação de desidratação, nos testes de estabilidade do catalisador, foi constatado que era necessário aumentar o tempo de secagem do catalisador. Assim passou a adotar-se o procedimento de secagem de aproximadamente 12 horas (durante a noite) à 200°C sob fluxo de nitrogênio.

Foram realizados, ainda, testes de análises sucessivas de composição dos produtos de reação a mesma temperatura, para verificar o tempo de reação necessário para garantir que o processo esteja em regime estacionário. Constatou-se que 45 min de reação eram suficientes, assim esse intervalo foi adotado como procedimento padrão entre as análises em diferentes temperaturas.

A formação de propano, no processo completo, gerou a necessidade de desenvolvimento de um método cromatográfico adequado à separação do alceno e da olefina correspondentes. Após a adequação do método para a separação dos compostos, foi necessário determinar o tempo de retenção do propano. Para isso, foi feito um teste de reação utilizando uma mistura 1:1 de zeólita Beta e  $Pt/Al_2O_3$  como catalisadores e alimentou-se isopropanol ao reator. A formação do propano foi constatada e o tempo de retenção médio do composto foi determinado.

## APÊNDICE D: RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA A PRODUÇÃO DE PROPENO A PARTIR DE ACETONA

As frações molares dos compostos envolvidos (acetona, isopropanol, propeno, propano e éter di-isopropílico) obtidas experimentalmente nos testes catalíticos de produção de propeno a partir de acetona são apresentadas nas Tabelas D1-D5.

Tabela D1 – Fração molar de acetona.

Temperatura	130	150	160	170	180	200
Experimento C1	0,9841	0,2574	0,2508	0,1492	0,0652	0,0000
Experimento C2	0,9981	0,9493	0,4314	0,4051	0,2629	0,0264
Experimento C3	0,9956	0,5640	0,4349	0,3713	0,3242	0,2568
Experimento C4	0,9993	0,9492	0,7489	0,3404	0,2411	0,0000
Experimento C5	0,9998	0,9942	0,9761	0,3273	0,2292	0,0729
Experimento C6	0,9993	0,9835	0,9415	0,5999	0,3838	0,1542
Experimento C7	0,9734	0,2131	0,2232	0,1560	0,0556	0,0000
Experimento C8	0,9998	0,9810	0,9427	0,3788	0,3812	0,2515
Experimento C9	0,9969	0,9173	0,3216	0,3010	0,1791	0,0000
Experimento C10	0,9986	0,8642	0,7157	0,6090	0,4994	0,3946
Experimento C11	0,9953	0,5892	0,3015	0,2462	0,0911	0,0000

Tabela D2 – Fração molar de isopropanol.

Temperatura	130	150	160	170	180	200
Experimento C1	0,0000	0,5292	0,2286	0,0000	0,0000	0,0000
Experimento C2	0,0000	0,0167	0,4144	0,2177	0,0019	0,0000
Experimento C3	0,0000	0,3522	0,3613	0,2659	0,1326	0,0041
Experimento C4	0,0000	0,0389	0,1934	0,4180	0,1572	0,0000
Experimento C5	0,0000	0,0000	0,0017	0,4264	0,1949	0,0000
Experimento C6	0,0000	0,0021	0,0116	0,1778	0,1427	0,0000
Experimento C7	0,0222	0,6627	0,4517	0,1694	0,0015	0,0000
Experimento C8	0,0000	0,0157	0,0447	0,5380	0,3723	0,0880
Experimento C9	0,0005	0,0467	0,5076	0,2770	0,0024	0,0000
Experimento C10	0,0000	0,1099	0,1856	0,1816	0,1364	0,0605
Experimento C11	0,0006	0,3440	0,4588	0,1831	0,0000	0,0000

Tabela D3 – Fração molar de propeno.

Temperatura	130	150	160	170	180	200
Experimento C1	0,0108	0,1070	0,2168	0,2620	0,2331	0,1891
Experimento C2	0,0011	0,0307	0,1068	0,2255	0,3573	0,3600
Experimento C3	0,0026	0,0447	0,0989	0,1552	0,2018	0,2623
Experimento C4	0,0004	0,0101	0,0521	0,1906	0,4442	0,5541
Experimento C5	0,0002	0,0055	0,0214	0,2066	0,4497	0,6563
Experimento C6	0,0004	0,0128	0,0446	0,1847	0,3708	0,6049
Experimento C7	0,0036	0,0837	0,2069	0,3620	0,4042	0,2227
Experimento C8	0,0001	0,0027	0,0115	0,0642	0,1977	0,5080
Experimento C9	0,0018	0,0326	0,1203	0,2699	0,4336	0,3602
Experimento C10	0,0007	0,0192	0,0666	0,1359	0,2135	0,3122
Experimento C11	0,0023	0,0561	0,1546	0,3082	0,3749	0,2267

Tabela D4 – Fração molar de propano.

Temperatura	130	150	160	170	180	200
Experimento C1	0,0000	0,0901	0,2972	0,5870	0,7004	0,8100
Experimento C2	0,0000	0,0000	0,0375	0,1463	0,3758	0,6129
Experimento C3	0,0000	0,0276	0,0959	0,2029	0,3392	0,4757
Experimento C4	0,0000	0,0000	0,0015	0,0399	0,1549	0,4446
Experimento C5	0,0000	0,0000	0,0001	0,0331	0,1244	0,2690
Experimento C6	0,0000	0,0000	0,0002	0,0325	0,0994	0,2386
Experimento C7	0,0000	0,0187	0,0993	0,3087	0,5366	0,7759
Experimento C8	0,0000	0,0000	0,0001	0,0066	0,0397	0,1510
Experimento C9	0,0000	0,0002	0,0379	0,1460	0,3833	0,6388
Experimento C10	0,0000	0,0017	0,0230	0,0689	0,1486	0,2312
Experimento C11	0,0000	0,0036	0,0709	0,2585	0,5325	0,7727

Tabela D5 – Fração molar de éter di-isopropílico.

Temperatura	130	150	160	170	180	200
Experimento C1	0,0012	0,0142	0,0046	0,0000	0,0000	0,0000
Experimento C2	0,0000	0,0013	0,0073	0,0027	0,0000	0,0000
Experimento C3	0,0003	0,0107	0,0080	0,0029	0,0007	0,0000
Experimento C4	0,0000	0,0005	0,0023	0,0087	0,0009	0,0000
Experimento C5	0,0000	0,0000	0,0002	0,0056	0,0012	0,0000
Experimento C6	0,0000	0,0004	0,0008	0,0033	0,0011	0,0000
Experimento C7	0,0004	0,0186	0,0165	0,0021	0,0000	0,0000
Experimento C8	0,0000	0,0001	0,0005	0,0111	0,0081	0,0002
Experimento C9	0,0000	0,0015	0,0104	0,0040	0,0000	0,0000
Experimento C10	0,0000	0,0040	0,0079	0,0035	0,0010	0,0001
Experimento C11	0,0002	0,0045	0,0122	0,0022	0,0000	0,0000

## APÊNDICE E: RESULTADOS DA MODELAGEM CINÉTICA

### E.1 Hidrogenação

Dos modelos cinéticos baseados em mecanismo de cinética heterogênea para a hidrogenação de acetona, quatro modelos foram avaliados detalhadamente, sendo realizados ajustes utilizando modelos parciais. Esse procedimento visou a avaliação do efeito da adição das constantes no ajuste e resultou na obtenção de modelos cinéticos simplificados, com menor número de parâmetros, sem redução da qualidade do ajuste.

#### ♦ Modelo H2

O modelo H2 considera a reação de superfície para a formação de isopropanol em uma única etapa como limitante da velocidade de reação. Os valores da função objetivo e dos parâmetros obtidos nas estimações utilizando os modelos parciais derivados de H2 encontram-se na Tabela E1.

Tabela E1 – Resultados de estimação do detalhamento do modelo H2.

Modelo	$F_{obj}$	$\ln(K_{1.2}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1.1}^{T_{ref}})$	$\ln(k_{1.3}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1.4}^{T_{ref}})$	$\frac{\Delta H_{1.2}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1.1}}{RT_{ref}}$	$\frac{E_{1.3}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1.4}}{RT_{ref}}$
H2.1	1,0993	–	–	1,0	–	–	–	110,1	–
H2.2	0,5967	-5,2	–	6,5	–	-165,3	–	162,5	–
H2.3	0,4154	–	2,6	-0,5	–	–	-59,0	41,7	–
H2.4	0,4613	–	–	7,3	6,7	–	–	219,6	76,7
H2.5	0,4156	-23,6	2,4	23,1	–	5,0	-60,2	39,3	–
H2.6	0,3627	-8,4	–	11,8	5,1	-250,0	–	217,9	-42,1
H2.7	0,3163		3,0	1,3	5,1		-75,0	35,7	-20,6
H2	0,2808	-3,7	10,2	15,2	10,6	137,1	113,1	149,5	150,0

Verificou-se que o modelo simplificado H2.7 proporciona ajuste dos dados experimentais tão bom quanto do modelo completo H2. A comparação dos valores observados experimentalmente e dos valores preditos pelo modelo H2.7 para a fração molar de acetona na fração orgânica da saída do reator encontra-se na Figura E1.

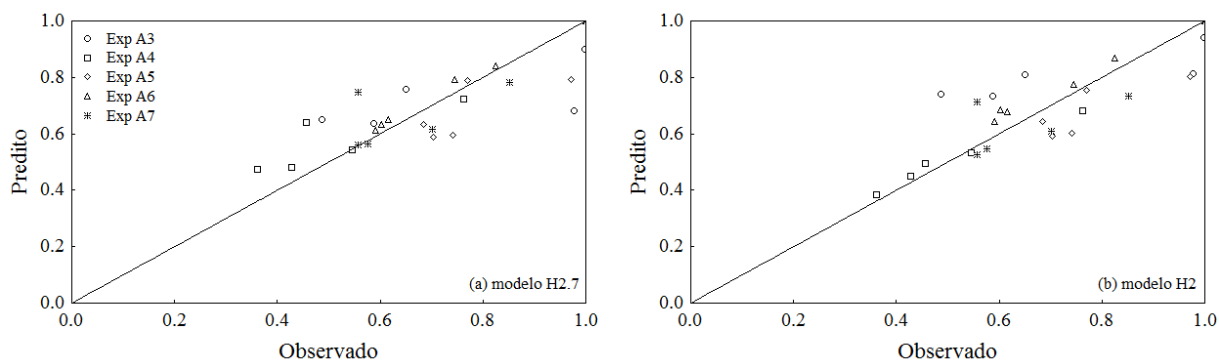


Figura E1 – Valores preditos pelos modelos (a) H2.7 e (b) H2 para a hidrogenação.

### ◆ Modelo H3

O modelo H3 considera a reação de superfície entre uma molécula de acetona e um átomo de hidrogênio adsorvidos no catalisador como limitante da velocidade de reação. Os valores da função objetivo e dos parâmetros obtidos nas estimções utilizando os modelos parciais derivados de H3 encontram-se na Tabela E2.

Das derivações do modelo H3 avaliadas, em cinco foram obtidas funções objetivo aproximadamente iguais à mínima. Dentre estes modelos os mais simples são H3.9 e H3.10, ambos com 6 parâmetros. O primeiro considera, além da constante cinética ( $k_{1.3a}$ ), as constantes de adsorção de acetona ( $K_{1.1}$ ) e de equilíbrio da reação do intermediário mono-hidrogenado com o segundo átomo de hidrogênio ( $K_{1.3b}$ ). O segundo difere apenas por considerar a constante de adsorção de isopropanol ao invés de  $K_{1.3b}$ . Contudo, as equações das taxas nos dois modelos derivados possuem formas parecidas, constando em H3.10 um termo a mais no denominador.

Os modelos derivados H3.12, H3.14 e H3.15 são formados adicionando-se um termo às equações da taxa de reação dos modelos H3.9 e H3.10. Tanto a adição do termo proporcional à pressão de isopropanol ao modelo H3.9, formando H3.12, quanto a adição do termo proporcional à pressão parcial de hidrogênio ao modelo H3.10, formando H3.14, e ao modelo H3.9, formando H3.15, não melhoraram significativamente o ajuste do modelo, apesar de elevarem o número de parâmetros a ser estimados.

Graficamente foi observado que os ajustes dos modelos derivados H3.9, H3.10, H3.12, H3.14 e H3.15 e do modelo completo H3 praticamente se sobrepõe em todos os experimentos. Os ajustes foram muito parecidos entre si, mas diferem um pouco dos

resultados experimentais devido, provavelmente, à aleatoriedade dos erros e ao efeito de variáveis não mensuradas que não são consideradas no modelo.

Verificou-se que o modelo simplificado H3.9 proporciona ajuste dos dados experimentais tão bom quanto do modelo completo H3. A comparação dos valores observados experimentalmente e dos valores preditos pelo modelo H3.9 para a fração molar de acetona na fração orgânica da saída do reator encontra-se na Figura E2.

Tabela E2 – Resultados de estimação do detalhamento do modelo H3.

Modelo	$F_{obj}$	$\ln(K_{1.2}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1.1}^{T_{ref}})$	$\ln(k_{1.3a}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1.3b}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1.4}^{T_{ref}})$
H3.1	1,1121	–	–	0,8	–	–
H3.2	0,4633	-14,5	–	13,5	–	–
H3.3	0,5010	–	1,6	-0,4	–	–
H3.4	0,4636	–	–	6,5	-7,4	–
H3.5	0,4712	–	–	6,4	–	6,8
H3.6	0,3457	-14,4	4,0	9,6	–	–
H3.7	0,4636	-12,0	–	12,4	-1,4	–
H3.8	0,4231	2,0	–	11,2	–	10,1
H3.9	0,2842	–	11,1	4,9	-10,5	–
H3.10	0,2821	–	12,4	6,1	–	11,0
H3.11	0,4338	–	–	7,1	1,8	7,8
H3.12	0,2818	–	12,1	5,9	-8,6	2,8
H3.13	0,4213	-1,8	–	11,2	2,7	9,5
H3.14	0,2838	14,9	19,5	5,8	–	19,0
H3.15	0,2653	8,1	8,6	-1,4	-4,8	–
H3	0,2430	12,1	10,6	-1,4	-19,6	-16,5
Modelo		$\frac{\Delta H_{1.2}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1.1}}{RT_{ref}}$	$\frac{E_{1.3a}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1.3b}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1.4}}{RT_{ref}}$
H3.1		–	–	110,2	–	–
H3.2		-199,3	–	297,3	–	–
H3.3		–	-89,1	81,5	–	–
H3.4		–	–	209,2	-105,3	–
H3.5		–	–	209,9	106,1	–
H3.6		80,9	-127,2	21,6	–	–
H3.7		-28,0	–	223,9	-92,1	–
H3.8		-119,4	–	201,7	–	30,7
H3.9		–	149,9	182,4	-191,6	–
H3.10		–	169,8	201,2	–	212,3
H3.11		–	–	203,4	-53,5	75,9
H3.12		–	166,2	198,7	-170,0	38,8
H3.13		-121,6	–	225,4	-0,2	49,1
H3.14		-106,4	115,3	199,9	–	156,8
H3.15		149,6	41,6	0,0	149,9	–
H3		113,3	22,3	0,0	150	-150

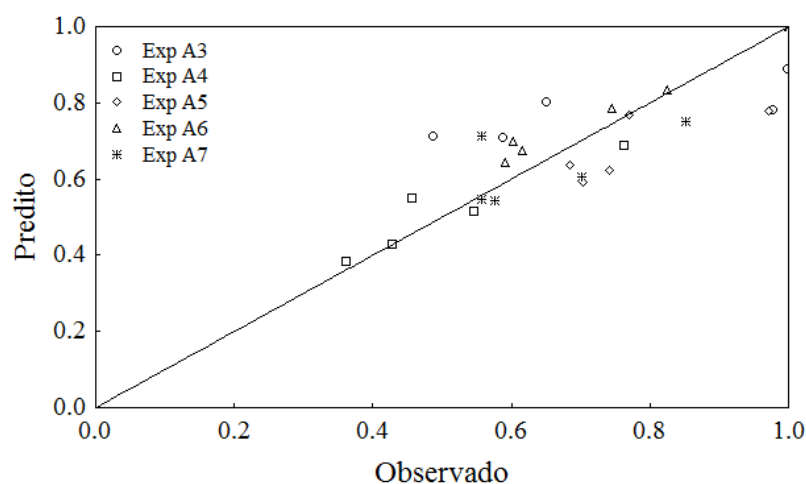


Figura E2 – Valores preditos pelo modelo H3.9 para a hidrogenação.

#### ◆ Modelo H4

O modelo H4 considera a reação de superfície entre um intermediário mono-hidrogenado e um segundo átomo de hidrogênio adsorvidos no catalisador como limitante da velocidade de reação. Os valores da função objetivo e dos parâmetros obtidos nas estimações utilizando os modelos parciais derivados de H4 encontram-se na Tabela E3. Verificou-se que o modelo simplificado H4.9 proporciona ajuste dos dados experimentais tão bom quanto do modelo completo H4. A comparação dos valores observados experimentalmente e dos valores preditos pelo modelo H4.9 para a fração molar de acetona na fração orgânica da saída do reator encontra-se na Figura E3.

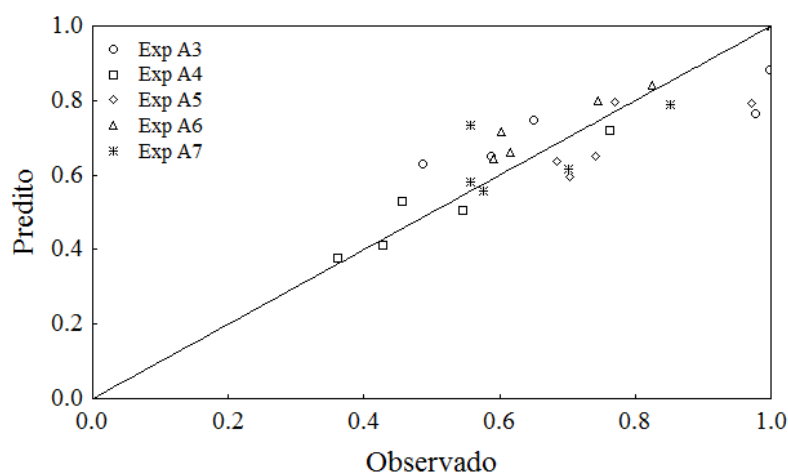


Figura E3 – Valores preditos pelo modelo H4.9 para a hidrogenação.

Tabela E3 – Resultados de estimação do detalhamento do modelo H4.

Modelo	F <sub>obj</sub>	$\ln(K_{1.2}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1.1}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1.3a}^{T_{ref}})$	$\ln(k_{1.3b}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1.4}^{T_{ref}})$
H4.1	1,0993	–	–	–	1,0	–
H4.2	0,6271	5,9	–	–	0,8	–
H4.3	0,4792	–	0,9	–	0,5	–
H4.4	0,4850	–	–	1,7	-0,3	–
H4.5	0,4677	–	–	–	6,6	7,6
H4.6	0,4746	-17,6	1,5	–	17,5	–
H4.7	0,4850	-25,0	–	14,2	12,2	–
H4.8	0,4677	-10,3	–	–	16,9	7,6
H4.9	0,2219	–	4,7	-10,1	9,1	–
H4.10	0,3844	–	16,4	–	15,3	19,9
H4.11	0,3904	–	–	8,9	6,2	11,6
H4.12	0,2244	–	4,7	-6,9	5,9	-10,0
H4.13	0,3541	-5,4	–	5,6	4,1	6,1
H4.14	0,3673	-3,5	12,5	–	12,7	14,7
H4.15	0,2293	2,7	6,0	-7,3	5,0	–
H4	0,2225	-13,0	4,5	-2,0	13,9	-16,4
Modelo	$\frac{\Delta H_{1.2}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1.1}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1.3a}}{RT_{ref}}$	$\frac{E_{1.3b}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1.4}}{RT_{ref}}$	
H4.1	–	–	–	110,1	–	
H4.2	203,3	–	–	-2,6	–	
H4.3	–	-90,1	–	82,8	–	
H4.4	–	–	-90,4	83,4	–	
H4.5	–	–	–	210,6	106,7	
H4.6	82,8	-90,2	–	0,0	–	
H4.7	-24,0	–	-77,8	94,5	–	
H4.8	-9,6	–	–	220,1	106,7	
H4.9	–	-34,6	-198,7	200,9	–	
H4.10	–	-73,0	–	98,3	20,5	
H4.11	–	–	-61,6	109,2	31,3	
H4.12	–	-34,4	-147,6	149,6	-12,5	
H4.13	10,0	–	-121,6	72,3	-34,4	
H4.14	-100	-52,7	–	149,2	8,2	
H4.15	-1,1	-33,6	-132,5	134,6	–	
H4	0,0	-34,3	-170,0	173,8	-40,6	

## ♦ Modelo H6

O modelo H6 considera a adsorção dissociativa de hidrogênio nos sítios metálicos do catalisador como limitante da velocidade de reação. Os valores da função objetivo e dos parâmetros obtidos nas estimções utilizando os modelos parciais derivados de H6



encontram-se na Tabela E4. Na estimação de parâmetros de alguns modelos derivados de H6 houve problemas relacionados ao método numérico de minimização do tipo Gauss-Newton, provavelmente relacionados ao cálculo das derivadas numéricas. Nos casos onde, além da constante cinética ( $k_{1,2}$ ), foram consideradas apenas as constante de equilíbrio da reação de superfície,  $K_{1,3}$  (H6.3), ou da dessorção de isopropanol,  $K_{1,4}$  (H6.4), ou ambas juntas (H6.7), não foi possível estimar os parâmetros corretamente. Nesses casos foi obtida apenas a função objetivo mínima encontrada pelo método do Enxame de partículas para fins de comparação.

Tabela E4 – Resultados de estimação do detalhamento do modelo H6.

Modelo	$F_{obj}$	$\ln(k_{1,2}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1,1}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1,3}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{1,4}^{T_{ref}})$	$\frac{E_{1,2}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1,1}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1,3}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{1,4}}{RT_{ref}}$
H6.1	0,9469	-2,7	–	–	–	106,4	–	–	–
H6.2	0,3651	-1,9	1,0	–	–	32,5	-78,1	–	–
H6.3*	0,8435	X	–	X	–	X	–	X	–
H6.4*	0,8293	X	–	–	X	X	–	–	X
H6.5	0,3076	-2,5	0,1	13,8		3,7	-107,4	-58,6	–
H6.6	0,3076	-2,5	0,1	–	-13,4	3,8	-107,4	–	54,7
H6.7*	0,5175	X	–	X	X	X	–	X	X
H6	0,3026	-2,1	0,6	9,8	3,4	1,3	-105,6	-2,7	-17,7

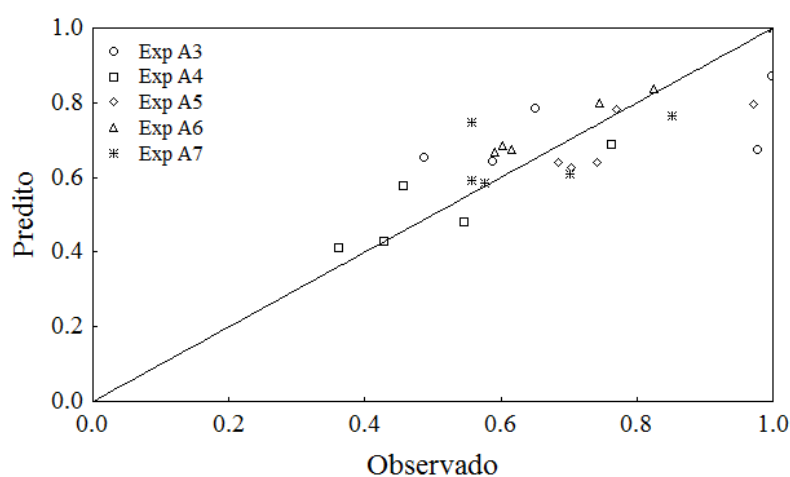


Figura E4 – Valores preditos pelo modelo H6.5 para a hidrogenação.

Verificou-se que o modelo simplificado H6.5 proporciona ajuste dos dados experimentais tão bom quanto do modelo completo H6. A comparação dos valores

observados experimentalmente e dos valores preditos pelo modelo H6.5 para a fração molar de acetona na fração orgânica da saída do reator encontra-se na Figura E4.

## E.2 Desidratação

Dos modelos cinéticos baseados em mecanismo de cinética heterogênea para a desidratação de isopropanol, dois modelos foram avaliados detalhadamente, considerando ou não a adsorção de moléculas de água nos sítios ácidos do catalisador. Os valores da função objetivo e dos parâmetros obtidos nas estimações utilizando os modelos parciais derivados de D2, em que considera-se que a água não adsorve no catalisador, encontram-se na Tabela E5.

Tabela E5 – Resultados de estimação do detalhamento do modelo D2.

Modelo	$\ln(K_{2.1}^{T_{ref}})$	$\ln(k_{2.2}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{2.3}^{T_{ref}})$	$\ln(k_{3.2a}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{3.3}^{T_{ref}})$	Fobj
D2.1	-	1,7	-	1,3	-	0,8564
D2.2	6,0	-1,9	-	-5,3	-	0,2965
D2.3	-	3,4	6,6	3,5	-	0,6613
D2.4	-	7,4	-	12,0	14,9	0,5218
D2.5	10,3	-1,9	9,5	-5,1	-	0,2892
D2.6	17,2	-1,9	-	-5,2	19,9	0,2878
D2.7	-	8,2	-2,6	13,7	15,6	0,5220
D2	-5,3	9,4	6,0	19,9	9,7	0,2791
Modelo	$\frac{\Delta H_{2.1}}{RT_{ref}}$	$\frac{E_{2.2}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{2.3}}{RT_{ref}}$	$\frac{E_{3.2a}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{3.3}}{RT_{ref}}$	
D2.1	-	41,5	-	0,0	-	
D2.2	49,4	27,4	-	3,8	-	
D2.3	-	70,0	7,2	22,3	-	
D2.4	-	34,6	-	0,7	-1,5	
D2.5	43,3	26,6	-45,3	0,0	-	
D2.6	23,6	26,0	-	0,0	-45,9	
D2.7	-	35,3	-49,1	8,3	-6,8	
D2	31,5	41,2	11,2	30,0	38,6	

Verificou-se que o modelo simplificado D2.2 proporciona ajuste dos dados experimentais tão bom quanto do modelo completo D2. A comparação dos valores observados experimentalmente e dos valores preditos pelo modelo D2.2 para as frações

molares de isopropanol, éter di-isopropílico e propeno na fração orgânica da saída do reator encontra-se na Figura E5.

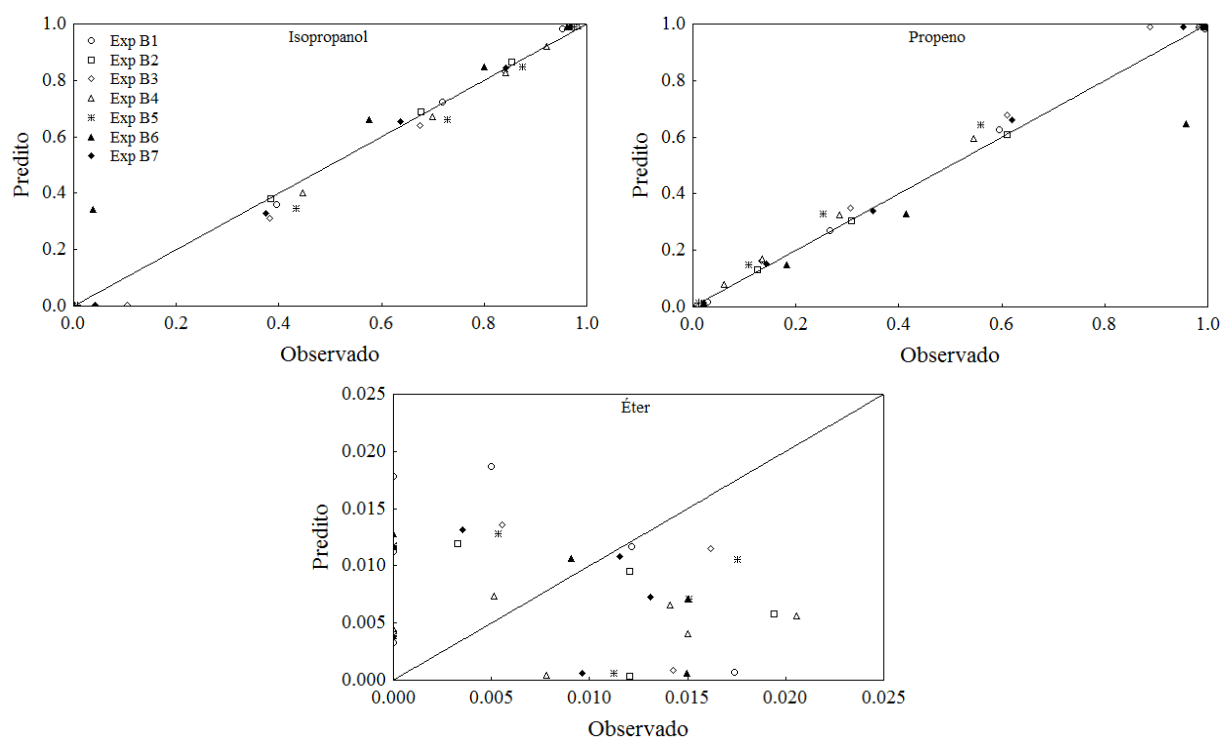


Figura E5 – Valores preditos pelo modelo D2.2 para a desidratação.

Os valores da função objetivo e dos parâmetros obtidos nas estimações utilizando os modelos parciais derivados de D4, em que considera-se que a água adsorve no catalisador, encontram-se na Tabela E6. Alguns dos modelos parciais derivados de D4 são idênticos a modelos parciais derivados de D2.

Tabela E6 – Resultados de estimação do detalhamento do modelo D4.

Modelo	$\ln(K_{2.1}^{T_{ref}})$	$\ln(k_{2.2}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{2.3}^{T_{ref}})$	$\ln(k_{3.2a}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{3.3}^{T_{ref}})$	$\ln(K_{2.4}^{T_{ref}})$	Fobj
D4.1	-	X	-	X	-	-	0,8564
D4.2	X	X	-	X	-	-	0,2965
D4.3	-	X	X	X	-	-	0,6613
D4.4	-	X	-	X	X	-	0,5218
D4.5	-	7,3	-	11,8	-	10,7	0,6618
D4.6	X	X	X	X	-	-	0,2892
D4.7	X	X	-	X	X	-	0,2878
D4.8	11,4	-1,9	-	-5,2	-	10,6	0,2892
D4.9	-	X	X	X	X	-	0,5220
D4.10	-	6,1	7,1	9,7	-	9,3	0,6448
D4.11	-	7,0	-	11,1	14,6	-2,3	0,5218
D4.12	-	7,4	-6,0	12,2	14,7	-13,1	0,5217
D4.13	17,6	-1,9	-	-5,2	20,0	13,8	0,2853
D4.14	10,0	-1,9	9,2	-5,1	-	1,0	0,2892
D4.15	X	X	X	X	X	-	0,2791
D4	-4,4	8,1	-0,6	19,8	8,5	5,4	0,2832
Modelo	$\frac{\Delta H_{2.1}}{RT_{ref}}$	$\frac{E_{2.2}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{2.3}}{RT_{ref}}$	$\frac{E_{3.2a}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{3.3}}{RT_{ref}}$	$\frac{\Delta H_{2.4}}{RT_{ref}}$	idêntico a
D4.1	-	X	-	X	-	-	D1
D4.2	X	X	-	X	-	-	D2.2
D4.3	-	X	X	X	-	-	D2.3
D4.4	-	X	-	X	X	-	D2.4
D4.5	-	44,8	-	0,3	-	-23,3	-
D4.6	X	X	X	X	-	-	D2.5
D4.7	X	X	-	X	X	-	D2.6
D4.8	37,3	26,7	-	0,0	-	-49,8	-
D4.9	-	X	X	X	X	-	D2.7
D4.10	-	50,0	26,0	0,5	-	-31,0	-
D4.11	-	35,1	-	0,0	0,4	-1,2	-
D4.12	-	34,0	-41,3	0,0	-2,8	-2,0	-
D4.13	17,0	28,5	-	0,1	-47,7	50,0	-
D4.14	46,1	26,7	-42,3	0,0	-	50,0	-
D4.15	X	X	X	X	X	-	D2
D4	35,8	35,7	16,3	46,6	33,2	13,8	-

### E.3 Produção de propeno a partir de acetona

Verificou-se que a consideração da etapa de formação de éter di-isopropílico não era necessária nos modelos cinéticos para as reações simultâneas de hidrogenação e desidratação

para a formação de propeno a partir de acetona. Os valores da função objetivo e dos parâmetros obtidos nas estimações dos melhores modelos parciais derivados de HD2, não considerando a formação de éter, encontram-se na Tabela E7.

Tabela E7 – Resultados dos melhores modelos do detalhamento de HD2 sem éter.

Parâmetro	HD2.10	HD2.11	HD2.12	HD2.14	HD2.17	HD2.20
$\ln(K_{1.1}^{T_{ref}})$	-	-	4,2	-	8,4	-
$\ln(k_{1.3}^{T_{ref}})$	4,7	4,6	0,4	10,9	8,0	4,0
$\ln(K_{1.4}^{T_{ref}})$	-	-	-	8,0	-	-
$\ln(K_{2.1}^{T_{ref}})$	4,1	-	6,3	7,5	-	-
$\ln(k_{2.2}^{T_{ref}})$	-1,3	3,4	-1,9	-2,2	3,7	14,3
$\ln(K_{2.3}^{T_{ref}})$	-	6,6	-	-	6,7	18,0
$\ln(K_{4.1}^{T_{ref}})$	-	-	-	-	-	6,0
$\ln(k_{4.3}^{T_{ref}})$	8,8	7,1	5,1	11,3	17,8	-0,5
$\ln(K_{4.4}^{T_{ref}})$	8,2	7,6	5,9	8,0	11,0	6,4
$\frac{\Delta H_{1.1}}{RT_{ref}}$	-	-	0,5	-	43,8	-
$\frac{E_{1.3}}{RT_{ref}}$	107,9	99,5	51,8	15,8	134,0	82,8
$\frac{\Delta H_{1.4}}{RT_{ref}}$	-	-	-	-38,4	-	-
$\frac{\Delta H_{2.1}}{RT_{ref}}$	69,4	-	66,5	69,9	-	-
$\frac{E_{2.2}}{RT_{ref}}$	9,0	68,6	18,8	28,9	65,4	5,1
$\frac{\Delta H_{2.3}}{RT_{ref}}$	-	28,5	-	-	27,3	-42,5
$\frac{\Delta H_{4.1}}{RT_{ref}}$	-	-	-	-	-	-9,3
$\frac{E_{4.3}}{RT_{ref}}$	0,1	17,9	35,0	0,4	100,0	35,7
$\frac{\Delta H_{4.4}}{RT_{ref}}$	-19,5	-11,0	4,9	-3,7	16,5	-5,3

Os ajustes dos dados experimentais obtidos pelo modelo cinético HD2.19 são apresentados na Figura E6 para os compostos envolvidos na reação.

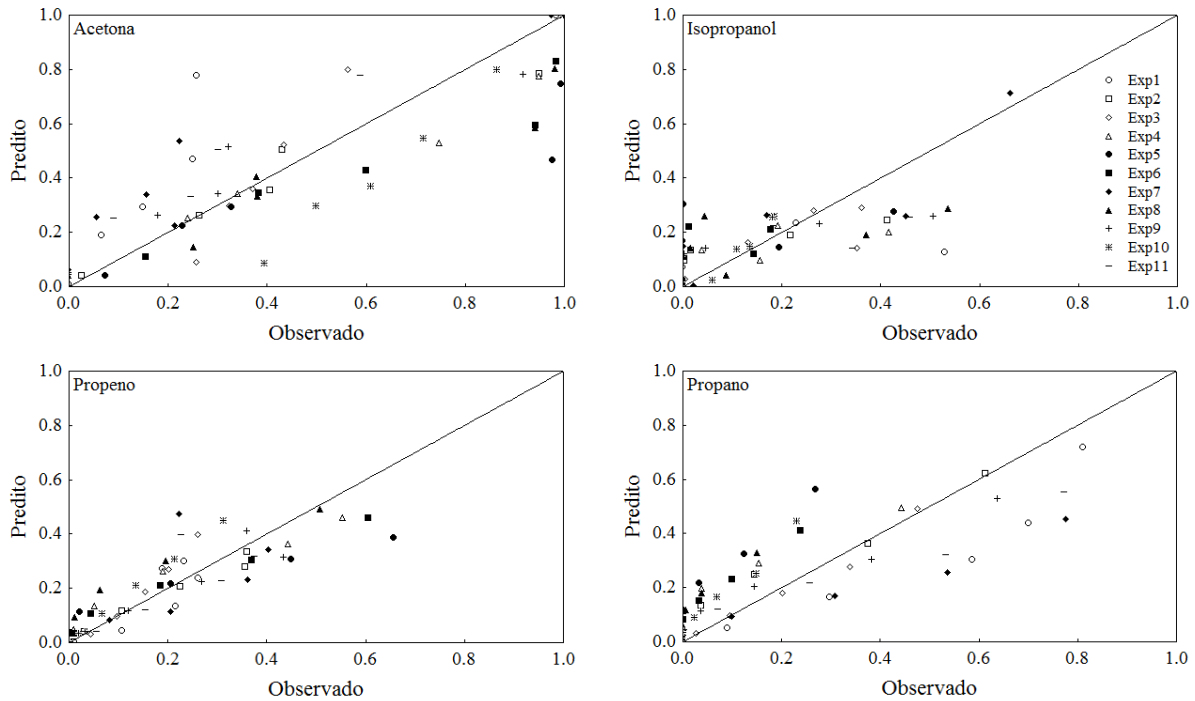


Figura E6 – Valores preditos pelo modelo HD2.19 para produção de propeno a partir de acetona.